Beulaygue

—

1901.

—

N° 27

L'ANALYSE MICROCHIMIQUE

DES

MÉDICAMENTS MINÉRAUX

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à la Faculté de Médecine de Montpellier

Le 23 Décembre 1901

Pour obtenir le grade de Docteur en Médecine

PAR

L. BEULAYGUE

Né à Marseille le 25 Novembre 1869

Ancien Préparateur de Botanique à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie d'Alger
Lauréat de la même Ecole (Concours de 1893-1894-1895)
Ancien Chef-Interne, Lauréat des Hôpitaux (Concours de 1894)
Pharmacien de 1re Classe
Licencié ès Sciences Naturelles
Docteur en Pharmacie de l'Université de Montpellier
Essayeur diplômé par l'Administration des Monnaies
Pharmacien Supérieur de 1re Classe
Professeur-Suppléant à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie d'Alger

CAD. MAT. BL.

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL
ÉDITEURS DU NOUVEAU MONTPELLIER MÉDICAL

1901

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. MAIRET (✻)..... DOYEN
FORGUE..... ASSESSEUR

PROFESSEURS :

Hygiène	MM. BERTIN-SANS (✻).
Clinique médicale	GRASSET (✻)
Clinique chirurgicale	TEDENAT.
Clinique obstétricale et Gynécologie	GRYNFELTT
— Charg. du Cours, M. VALLOIS.	
Thérapeutique et Matière médicale	HAMELIN (✻).
Clinique médicale	CARRIEU.
Clinique des maladies mentales et nerveuses	MAIRET (✻).
Physique médicale	IMBERT.
Botanique et Histoire naturelle médicale	GRANEL.
Clinique chirurgicale	FORGUE.
Clinique ophtalmologique	TRUC.
Chimie médicale et Pharmacie	VILLE.
Physiologie	HEDON.
Histologie	VIALLETON.
Pathologie interne	DUCAMP.
Anatomie	GILIS.
Opérations et Appareils	ESTOR.
Microbiologie	RODET.
Médecine légale et Toxicologie	SARDA.
Clinique des maladies des enfants	BAUMEL.
Anatomie pathologique	BOSC.

Doyen honoraire : M. VIALLETON.
Professeurs honoraires : MM. JAUMES, PAULET (O. ✻).

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

Accouchements	MM. PUECH, agrégé.
Clinique ann. des mal. syphil. et cutanées	BROUSSE, agrégé.
Clinique annexe des maladies des vieillards	VIRES, agrégé.
Pathologie externe	DE ROUVILLE, agrégé.
Pathologie générale	RAYMOND, agrégé.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BROUSSE.	MM. VALLOIS.	MM. L. IMBERT.
RAUZIER.	MOURET.	H. BERTIN-SANS.
MOITESSIER.	GALAVIELLE.	VEDEL.
DE ROUVILLE.	RAYMOND.	JEANBRAU.
PUECH.	VIRES.	POUJOL.

MM. H. GOT, *Secrétaire.*

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM. VILLE, Professeur, *Président.* | MM. MOITESSIER, Agrégé.
DUCAMP, Professeur. | VIRES, Agrégé.

La Faculté de Médecine de Montpellier déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leur auteur ; qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR VILLE

PROFESSEUR DE CHIMIE MÉDICALE ET PHARMACIE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE MONTPELLIER

A MONSIEUR DUCAMP

PROFESSEUR DE PATHOLOGIE INTERNE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE MONTPELLIER

A MONSIEUR FORGUE

PROFESSEUR DE CLINIQUE CHIRURGICALE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE MONTPELLIER

A TOUS MES MAITRES

DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE D'ALGER
ET DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE MONTPELLIER

Hommage très respectueux
de ma profonde reconnaissance.

L. BEULAYGUE.

A MON EXCELLENTE MÈRE

A TOUS MES PARENTS

A LA CHÈRE COMPAGNE DE MA VIE

ET

A NOTRE ENFANT ADORÉE

Hommage de tout mon amour
et de mon meilleur dévouement.

L. BEULAYGUE.

INTRODUCTION

Lorsqu'une substance, qu'elle soit alimentaire, médicamenteuse ou commerciale, renferme des corps étrangers provenant d'une purification incomplète ou d'une préparation imparfaite, on dit qu'elle est *impure ;* lorsque, par suite d'une conservation trop difficile ou faite dans des conditions défectueuses, la composition de cette substance se trouve modifiée, on dit qu'elle est *altérée ;* lorsqu'enfin, dans un but de fraude, des corps étrangers sont volontairement ajoutés à cette substance, ou lorsque certains de ses éléments constituants lui sont soustraits, on dit que cette substance est *falsifiée*.

A toutes les époques, les substances alimentaires, médicamenteuses ou commerciales furent très souvent livrées impures, altérées ou falsifiées. Voici ce que dit, en effet, le docteur Héret, dans la préface du *Dictionnaire des Altérations et Falsifications* de *Chevallier et Baudrimont* (1), à propos des différents auteurs qui ont consacré quelques-uns de leurs travaux à la découverte de ces différentes fraudes. :

« Dès 1513, *Colin* publiait, à Tours, une brochure in-12, sur la falsification des médicaments ; *Lodetti*, de Brescia, s'occupait du même sujet dans un écrit qui porte la date de 1569. Depuis cette époque, parurent successivement : 1° les travaux de *Champier* (1582), de *Mayer* (1740), de *Richier* (1752), de *Harmes*

(1) A. Chevallier et Er. Baudrimont. — *Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires, médicamenteuses et commerciales, avec indication des moyens de les reconnaître.* Septième édition, par le Docteur L. Héret. 2 vol. 1897.

(1762), de *Schill* (1774), de *Biedermann* (1781), de *Venden Sande* (1784), de *Coradi* (1793), d'*Ebermayer* (1794) ; 2° ceux d'*Acar*, de *Bouillon-Lagrange*, de *Boutron-Charlard*, de *Bussy*, *de Baumé*, *de Bolley*, de *Caventou*, de *Damarest*, de *Deyeux*, de *Favre*, de *Fée*, de *Garnier*, de *Gille*, de *Guibourt*, de *Hassal*, de *Husson*, de *Payen*, de *Pedroni*, de *L. Soubeiran*, d'*Ar. Gautier*, etc. Citer les noms d'auteurs de toutes les publications récentes, serait trop long, car le flot toujours montant des sophistications provoque tous les jours de nouveaux travaux de la part des chimistes qui sont obligés d'opposer leur science et leur sagacité à l'ingéniosité et à l'audace des fraudeurs. »

Puis, le Docteur Héret ajoute :

« Les coupables exploits des fraudeurs s'exercent, en effet, sur les *aliments*, les *boissons*, les *condiments* destinés à soutenir l'existence de l'homme, sur les *médicaments* qui doivent le soulager dans ses nombreuses maladies, et l'on peut dire, avec le regretté Baudrimont, qu'il est rare de rencontrer aujourd'hui une matière quelconque exempte de falsification ou d'altération. Aussi, les pouvoirs publics ont-ils été conduits à créer, tant en France qu'à l'étranger, des laboratoires municipaux, à l'instar de celui de la ville de Paris, pour dénoncer aux tribunaux les tromperies des fabricants, des marchands et protéger ainsi les consommateurs. »

Laissant de côté les substances alimentaires et commerciales pour ne m'occuper spécialement que des substances médicamenteuses, je redirai d'abord une chose que l'on sait très bien, c'est qu'il n'est plus possible au pharmacien, à notre époque, de fabriquer lui-même la totalité des produits qu'il délivre, d'abord, parce que certains d'entre eux exigent un outillage particulier et une installation spéciale, et ensuite parce que la concurrence commerciale ne lui permettrait pas de délivrer aux prix actuels, s'il les fabriquait lui-même, la majeure partie de ces produits qu'il est obligé de demander à l'industrie.

Il est donc, ainsi que le déclare M. le Professeur L. Prunier, dans l'introduction de son magistral ouvrage : *Les Médicaments*

Chimiques (1), de toute nécessité pour le pharmacien de contrôler la nature d'abord et ensuite la pureté d'un produit fourni par l'industrie, avant de l'admettre aux usages médicaux. L'essai des médicaments présente ainsi un degré d'importance exceptionnel.

Ce que je viens de dire à propos du pharmacien peut s'appliquer également au médecin, car on n'ignore pas qu'avec l'application de la nouvelle loi sur l'exercice de la pharmacie, dont le vote ne saurait tarder, le médecin sera appelé, dans un grand nombre de cas, à délivrer lui-même des médicaments aux malades. Il devra donc se trouver en mesure de vérifier la nature et la pureté des produits qu'il délivrera.

D'une façon générale, on peut classer les médicaments en deux grands groupes : le premier comprenant les médicaments de composition chimique complexe et souvent peu définie, et notamment toutes les Drogues simples d'origine végétale ainsi que certains médicaments galéniques du Codex, le second comprenant les médicaments de composition chimique simple et définie, et qui sont minéraux ou organiques.

Les méthodes d'essai de ces médicaments sont nombreuses, quelques-unes servent indifféremment pour beaucoup d'entre eux, cependant on peut dire que certains groupes de médicaments ne relèvent que de certaines méthodes d'essai bien spéciales : c'est ainsi que pour les Drogues végétales, on fait un emploi à peu près constant et exclusif du microscope, tandis que les Médicaments Chimiques, soit minéraux, soit organiques, ne sont vérifiés que par les procédés de l'analyse chimique ordinaire, qualitative ou quantitative.

J'ai donc songé à étendre l'emploi du microscope à l'essai des Médicaments Chimiques, et voici comment j'ai été amené à la réalisation de cette idée.

Personne n'ignore la richesse des résultats obtenus à l'aide du microscope, dans l'essai des Drogues simples d'origine végé-

(1) Léon Prunier. — *Les Médicaments Chimiques*, 2 vol. 1896.

tale, dont la Matière Médicale s'enrichit tous les jours, grâce à l'impulsion féconde donnée dans ces dernières années aux études micrographiques par le regretté Professeur G. Planchon, Directeur de l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris (1).

L'importante thèse d'Agrégation de M. le Professeur Jadin, de l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier : *Du siège des principes médicamenteux dans les végétaux* (1894), montre bien, également, les résultats remarquables obtenus dans l'étude des végétaux, grâce à l'emploi du microscope et des réactions microchimiques.

En dehors de ce vaste domaine des Drogues végétales, il ne m'est possible de signaler qu'une seule application du microscope à l'essai des médicaments : je veux parler de l'essai des teintures alcooliques du Codex. Cette application a été faite d'abord par M. Ch. Ménière, qui a étudié au microscope les sédiments qui se déposent dans les teintures alcooliques; puis par M. Gay, qui a étudié les divers principes immédiats pouvant cristalliser au bout d'un certain nombre d'heures, par évaporation lente d'une goutte de teinture placée sur une lamelle de verre et recouverte d'un couvre-objet, et enfin par M. Cripp, qui a appliqué la méthode de M. Gay à un certain nombre d'autres teintures.

D'autre part, ainsi que je l'ai dit plus haut, les médicaments chimiques, soit minéraux, soit organiques, ne sont essayés, à peu près exclusivement, que par les procédés de l'analyse chimique ordinaire qualitative ou quantitative.

Je n'ai, en effet, à signaler en ce qui les concerne, qu'une méthode nouvelle d'essai : *Essai des médicaments chimiques par incinération*, par M. Domergue, Professeur à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Marseille. L'auteur est arrivé ainsi à classer, à l'aide de l'incinération et des résidus laissés ou non à la suite de cette opération, les médicaments chimiques en trois catégories : 1° Médicaments volatils sans résidus ; 2° Médica-

(1) Planchon et Collin. — *Les Drogues simples d'origine végétale.* Paris, 1896.

ments absolument fixes; 3° Médicaments partiellement volatils. Mais il est aisé de remarquer que cette méthode d'essai n'est que relative, comme l'indique du reste l'auteur, car un médicament chimique peut être fraudé par des produits complètement volatils comme lui, ou tout en laissant à l'incinération le même poids de résidu que s'il était pur.

Comme on le voit, si l'emploi du microscope est de première importance et à peu près exclusif, pour l'essai des Drogues simples d'origine végétale, il n'a été utilisé jusqu'ici que pour l'essai des teintures alcooliques et pas du tout pour aucune autre sorte de médicament et notamment pour les médicaments chimiques.

Et pourtant, les applications du microscope en analyse chimique sont déjà nombreuses et fécondes, quoique récentes. On verra plus loin (page 14), à l'Historique de l'Analyse Microchimique, comment les premières *distractions et récréations* de *Anton van Leeuwenhœk et Ledermuller* se transformèrent avec *Raspail*, *Rosenbusch*, *Streng*, *Boricky*, *Haushofer*, *Behrens*, *Klément et Renard*, *Fuchs*, *Bourgeois*, etc. en méthodes précises, rapides, d'une extrême sensibilité, qu'on a appliquées successivement avec un succès croissant à l'*examen des roches*, *l'analyse des eaux*, la *recherche des métaux précieux dans un minerai*, la *recherche des éléments rares*, l'*examen des alliages*, etc...

C'est en voyant les résultats féconds déjà acquis par cette nouvelle méthode d'investigation, l'*Analyse Microchimique*, que j'ai eu l'idée d'appliquer le microscope à l'essai des Médicaments Chimiques, pour vérifier d'abord la nature et la pureté de ces produits et retrouver ensuite les principales impuretés dont ils sont le plus habituellement souillés ou fraudés.

Je dis maintenant que cette idée est pratiquement réalisable. Un médicament chimique possède en effet, dans un grand nombre de cas, une forme cristalline caractéristique. On pourra donc vérifier en premier lieu la nature et la pureté du produit à essayer, par l'examen direct au microscope de sa forme cristalline, et cet examen permettra en même temps de reconnaître, par l'observation de

formes cristallines différentes, si des corps étrangers s'y trouvent mélangés. En second lieu, plusieurs médicaments chimiques peuvent cristalliser de la même façon, et un grand nombre d'entre eux n'existent très souvent qu'à l'état amorphe. Il sera donc nécessaire de compléter l'examen direct, au microscope, du produit à essayer, par des réactions microchimiques caractéristiques, effectuées dans le champ même du microscope, et permettant de vérifier, à l'aide de la production de nouveaux composés cristallins, tout à fait caractéristiques, d'abord la nature et la pureté du produit à essayer, et en second lieu la nature des impuretés, ajoutées frauduleusement ou non à ce produit.

Dans ces quelques lignes se trouvent développées à la fois, l'idée de la méthode nouvelle d'essai des Médicaments Chimiques que j'ai imaginée et le plan lui-même d'application de cette méthode.

Cette œuvre de longue haleine commence avec le présent travail, qui ne se rapporte qu'aux Médicaments Chimiques, Minéraux, et l'on a ainsi l'explication du titre que je lui ai donné : « *L'Analyse Microchimique des Médicaments Minéraux.* »

Je suis convaincu que cette méthode nouvelle d'essai des médicaments chimiques peut rendre de réels services : 1° parce qu'elle est rapide ; 2° parce qu'elle permet d'opérer le plus souvent sur une simple solution du produit à essayer ; 3° parce qu'elle est basée sur des réactions précises, excessivement sensibles, aboutissant à la formation de précipités cristallins absolument caractéristiques ; 4° parce qu'elle permet d'opérer sur des doses de produits infiniment petites, et de retrouver des doses d'impuretés infiniment petites, ce qui est très important lorsqu'une de ces impuretés est un toxique.

Ces principales considérations frapperont, en effet, tous ceux qui sont familiarisés avec les procédés de l'analyse chimique ordinaire, car ils conviendront que cette dernière ne donne que des résultats vagues et incertains, si l'on n'a pas à sa disposition des quantités assez appréciables de matières.

J'espère pouvoir compléter sous peu cette méthode nouvelle d'analyse, en l'étendant aux Médicaments Chimiqus Organiques.

Ce travail, que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à la Faculté de Médecine de Montpellier pour l'obtention du Grade de Docteur en Médecine, est intitulé : *L'Analyse Microchimique des Médicaments Minéraux*, et se subdivise en trois chapitres principaux.

Le premier chapitre, intitulé : *Généralités sur l'Analyse Microchimique*, comprend tout ce qui se rapporte à l'historique de cette méthode d'analyse, au matériel et aux principaux réactifs nécessaires, au mode opératoire, etc...

Le second chapitre, intitulé : *Réactions Microchimiques des éléments des principaux Médicaments Minéraux*, comprend, disposée suivant un ordre alphabétique, une suite de trente et un corps simples, métalloïdes ou métaux, entrant dans la composition des principaux médicaments minéraux, avec, pour chacun d'eux, l'énumération des différentes réactions microchimiques permettant de les caractériser. De nombreuses figures, représentant les précipités cristallins, obtenus avec les plus importantes de ces réactions, sont intercalées dans le texte.

Le troisième chapitre, intitulé : *Analyse Microchimique des principaux Médicaments Minéraux*, n'est autre que l'application aux principaux médicaments minéraux, de la méthode d'analyse exposée au premier chapitre, et des réactions microchimiques exposées au second chapitre. Les corps simples, métalloïdes ou métaux, sont encore là, comme au second chapitre, disposés suivant un ordre alphabétique, et la méthode d'analyse a été appliquée aux principaux des médicaments minéraux dans lesquels ces corps simples entrent comme bases.

J'ai déjà dit plus haut, dans le cours de cette introduction, comment j'entendais employer le microscope à l'essai des Médicaments Chimiques. On verra, en effet, dans ce troisième chapitre, qu'après l'énumération, aussi complète que possible, des principales impuretés ou falsifications d'un médicament minéral, l'essai de ce médicament se compose d'abord de la

vérification au microscope de sa forme cristalline et de celles de ses principales adultérations, puis de réactions microchimiques permettant de caractériser le médicament minéral lui-même et de rechercher ensuite les principales impuretés ou falsifications pouvant l'accompagner.

On remarquera que, dans ces deux derniers chapitres, j'ai adopté comme classification l'énumération des corps simples suivant un ordre alphabétique. Il ne m'était pas possible, en effet, de répartir les corps simples ou composés suivant leur fonction chimique, dans un ouvrage destiné à être consulté à la manière d'un dictionnaire.

Je terminerai l'exposé un peu long de ce modeste travail, en disant que j'ai pu mener à bien la rédaction des deux premiers chapitres grâce aux larges emprunts que j'ai faits au magistral ouvrage de M. Adolphe Carnot, Directeur de l'Ecole Nationale des Mines et Membre de l'Institut : *Traité d'Analyse des Substances Minérales* (1898) et aux excellents renseignements contenus dans l'*Analyse Microchimique et Spectroscopique* de M. Pozzi-Escot (1899).

Pour l'énumération des principales impuretés ou falsifications des principaux médicaments minéraux étudiés dans le troisième chapitre, je ne pouvais trouver de meilleur guide que l'excellent et consciencieux traité : *Les Médicaments Chimiques* (1896) de M. Léon Prunier, Professeur de Pharmacie Chimique à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris et Membre de l'Académie de Médecine.

J'adresse à ces savants auteurs, dont les travaux ont ainsi facilité ma tâche, l'expression bien sincère de ma vive reconnaissance.

En terminant aujourd'hui mes Etudes Médicales, c'est pour moi un devoir bien doux et bien agréable, de prier tous mes Savants Maîtres de l'Ecole de Médecine et de Pharmacie d'Alger et de la Faculté de Médecine de Montpellier, d'accepter la dédi-

cace de ce travail comme un témoignage bien faible de ma profonde et respectueuse reconnaissance, et un hommage bien sincère rendu à leur enseignement savant et dévoué.

Que M Ville, Professeur de Chimie Médicale et Pharmacie à la Faculté de Médecine de Montpellier, qui a bien voulu accepter la Présidence de cette Thèse, que M. le Professeur Mairet, Doyen de la même Faculté, ainsi que MM. les professeurs Grasset, Hamelin, Carrieu, Forgue, Hédon, Ducamp, Gilis, Sarda et Bosc, et MM. les Agrégés Brousse, Moitessier, Vallois, Mouret, Vires, L. Imbert, Vedel et Jeanbrau, qui m'ont accueilli avec une affabilité si parfaite, veuillent bien, en outre, considérer cette dédicace comme un hommage très respectueux de ma vive sympathie.

L'ANALYSE MICROCHIMIQUE

DES

MÉDICAMENTS MINÉRAUX

CHAPITRE PREMIER

Généralités sur l'Analyse Microchimique (1).

Ce premier chapitre comprend tout ce qui se rapporte à l'historique de cette méthode d'analyse, au matériel et aux principaux réactifs nécessaires, au mode opératoire, etc...

HISTORIQUE

On sait que certains éléments peuvent être parfaitement caractérisés par la formation de précipités cristallins, tels que les *chloroplatinates de potassium* ou d'*ammonium*, le *phosphate ammoniaco-magnésien*, le *phosphomolybdate d'ammonium*, etc. On se guide ordinairement sur l'aspect de ces composés, leur couleur, leurs conditions de précipitation; mais si l'on soumet ces divers précipités à un examen microscopique, la réaction gagne encore beaucoup en sûreté et surtout en sensibilité. Il devient alors inutile et même nuisible d'employer pour l'essai

(1) Ad. Carnot. — *Traité d'Analyse des Substances Minérales* (1898).

des quantités notables de matières; on opère sur des fractions de milligramme, dans lesquelles on décèle des éléments qui n'existent qu'à l'état de traces absolument impondérables; car les réactions sont encore sensibles dans un grand nombre de cas, pour des corps dont le poids n'excède pas un dix-millième de milligramme. L'ensemble des procédés de recherche permettant d'atteindre un résultat si remarquable porte le nom d'*Essais Microchimiques*; ils sont basés sur un certain nombre de réactions se traduisant par la formation de cristaux microscopiques, produits par la combinaison de corps en très petite quantité que l'on met en présence sous l'objectif même du microscope.

Cette nouvelle branche de l'analyse qualitative est de création récente; ses premières applications remontent à peine à une vingtaine d'années. La généralisation que quelques auteurs ont voulu faire de la méthode microchimique l'ont fait accueillir avec méfiance par un grand nombre de chimistes peu exercés au genre particulier de manipulations qu'elle exige. Il serait certainement téméraire de fonder sur les réactions microchimiques actuelles, une méthode complète d'analyse qualitative dont l'application systématique permette de caractériser tous les éléments d'un mélange complexe; on doit être cependant convaincu que cette méthode de recherche, soigneusement et consciencieusement appliquée, combinée au besoin avec d'autres procédés analytiques, est capable de rendre de très grands services par la sensibilité, la rapidité et la netteté d'un grand nombre de ses réactions.

Cependant, ce n'est pas immédiatement que l'on est parvenu à élaborer ainsi une nouvelle méthode d'analyse: L'*Analyse Microchimique*. Cet important travail n'a pu se faire qu'en coordonnant, au fur et à mesure de leur découverte, les différentes réactions caractéristiques trouvées et étudiées par les savants chimistes qu'avait captivés ce nouveau genre de recherches. Il est pourtant très intéressant de signaler ici, au point de vue historique, les premières observations faites par *Anton van*

Leeuwenhœk (1) et les remarques intéressantes, mais sans application pratique, de *Ledermuller*, qui dans son livre intitulé : *Amusements microscopiques* (2), a dessiné un certain nombre de cristallisations de sels dont il connaissait d'avance la nature.

Je rappellerai surtout, comme ayant pressenti le parti à tirer du microscope, l'ouvrage de *Raspail* (3), dans lequel l'auteur semble poser les bases mêmes de la microchimie, en « transportant le laboratoire de chimie sur le porte-objet du microscope »(4) ; il effectue une véritable analyse qualitative du suc qui circule dans les tubes de *Chara*, suc dans lequel il reconnaît, après évaporation sur une lame de verre, les formes cristallines caractéristiques des *chlorures de potassium*, de *sodium* et *d'ammonium* et du *tartrate de potassium* (5).

Le Professeur *Rosenbusch* préconisa l'examen au microscope des précipités obtenus par les procédés usuels de voie humide (6).

Un premier emploi pratique fort intéressant des réactions microchimiques fut fait en 1876 par *Streng*, qui chercha à distinguer sous le microscope *la néphéline* et *l'apatite*, cristallisées l'une et l'autre en prisme hexagonal : le premier de ces minéraux, attaqué par l'acide chlorhydrique, fournit des cristaux cubiques de chlorure de sodium, le second, dissous dans l'acide azotique, donne naissance, en présence de molybdate d'ammonium, à des cristaux octaédriques jaunes de phosphomolybdate; traitant ensuite par l'acide sulfurique la même solution dont il avait fait cristalliser le phosphomolybdate, Streng provoquait la formation de gypse cristallisé. Il avait donc décelé les deux

(1) *On the figures of salts; on the solution of silver; on the figure of crystals; configuration of diamond ; de particulis et structura adamantum.* Phil. Transactions (London, 1705-1709).

(2) *Mikroskopische Gemüthe und Augenergotzungen* (Baireuth, 1761).

(3) Raspail. — *Nouveau système de chimie organique fondé sur des méthodes nouvelles d'observation* (J.-B. Baillière, Paris, 1883).

(4) Raspail. — *Notions préliminaires*, p. 31

(5) Raspail. — *Notions préliminaires*, p. 31.

(6) *Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien*. Von H. Rosenbusch (1re édition, Stuttgart, 1873).

principaux éléments constitutifs de *l'apatite* : *l'acide phosphorique* et *la chaux*.

A quelque temps de là, *E. Boricky* (1) fit connaître une méthode microscopique permettant l'essai rapide de certains *silicates (feldspaths, zéolithes, micas)*, en évitant les filtrations et par l'emploi d'un seul réactif (2) : *l'acide hydrofluosilicique*. Sa méthode, qu'on retrouvera dans tous les traités de minéralogie peut rendre encore aujourd'hui de réels services à la pétrographie.

En 1880, *Haushofer* (3) publia une étude microscopique de quelques précipités cristallins, accompagnée de deux belles planches dessinées d'après nature et consacrée à la description des *phosphate* et *arséniate ammoniaco-magnésiens*, des *pyro-antimoniates acides de sodium et de magnésium*, du *fluosilicate*, du *phosphate* et de l'*arséniate de baryum*.

Peu après, *Th. Behrens* (4), dont les travaux dans ce sens se sont multipliés depuis, donnait une méthode générale permettant de reconnaître un grand nombre d'éléments dans un fragment d'un minéral.

La prise d'essai, inférieure à un demi-milligramme, après avoir été finement pulvérisée, est attaquée par l'acide fluorhydrique ou le fluorure d'ammonium additionné d'acide chlorhydrique ; on évapore, on reprend par l'acide sulfurique pour décomposer les fluorures, on évapore encore et on reprend une dernière fois par l'eau acidulée d'acide sulfurique. C'est la goutte finalement obtenue, renfermant les bases du minéral à l'état de sulfates, qui, fractionnée à l'aide d'une pipette capillaire, devra servir aux divers essais.

(1) *Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral und Gesteins-Analyse*. Von Dr Emmanuel Boricky (Prague, 1877).

(2) *Archiv. d. naturwissensch. Landesdurchforschung v. Böhmen*. T. III, 4e partie, p. 15, 1877.

(3) *Zeitsch. f. Kryst. u. Min.* 1879-1880, T. IV, p. 42 et pl. II et III.

(4) *Verslag en mededeel d. k. Akad. Von Wetensch Natuurkund Afdeeling* (Amsterdam, 2e série, 17e partie, 1881). Traduction française dans les Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft (1885).

Tout d'abord, les sulfates insolubles ou peu solubles : *sulfates de baryum, de strontium, de calcium*, restent totalement ou partiellement à l'état de résidu blanc amorphe au fond de la petite capsule de platine où s'est effectuée l'attaque. Ils sont solubles dans l'acide sulfurique bouillant, qui abandonne ensuite par refroidissement et dilution, d'abord le *sulfate de baryum*, puis le *sulfate de strontium* en cristaux lenticulaires plus ou moins développés ; les cristaux de *sulfate de calcium* se déposent en dernier lieu avec leur forme caractéristique ; on les retrouve également en présence des autres bases par évaporation de leur solution aqueuse.

Le *potassium* est caractérisé dans la partie soluble par addition de chlorure de platine ; le *sodium* en se servant du sulfate de cérium ; le *lithium* est précipité par le carbonate de sodium après séparation du gypse ; le *magnésium* se reconnaît à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ; l'*aluminium* en produisant l'alun de césium par addition du chlorure de ce dernier métal ; le *soufre*, le *phosphore*, l'*arsenic*, transformés s'il est besoin en sulfates, phosphates et arséniates solubles, sont caractérisés à l'état d'alun de césium, de phosphate et d'arséniate ammoniaco-magnésien ; le *chlore* est précipité à l'état de chlorure de plomb ou de thallium ; le *fluor*, le *bore*, le *silicium*, à l'état de fluosilicate ou de fluoborate de sodium.

Vers la même époque, *Streng*, dans une série de mémoires (1), fit connaître un certain nombre de réactions microchimiques entièrement nouvelles et indiqua le procédé à suivre pour effectuer des filtrations et des lavages de précipités, en opérant sur quelques gouttes de liquide. Il se sert d'une bande de papier à filtre, disposée sur une lame porte-objet légèrement inclinée ; la goutte à filtrer est déposée à la partie supérieure. Streng caractérise ainsi l'*argent* et le *chlore* à l'état de chlorure d'argent déposé de sa solution ammoniacale ; le *soufre* à

(1) *Neues Jahrb. f. Min. Geol. u. Pal.* 1883 t. II, p. 365 ; 1885 t. I, p. 21 ; 1886 t. I, p. 49 ; 1888 t. II, p. 143 ; et *Bericht d. Oberh. Ges. f. Nat. u. Heilk*, t. II, p. 258 et t. 24, p. 54.

l'état de gypse ou d'alun de césium ; le *sélénium* en le précipitant sous forme de grains opaques par l'action de l'acide sulfureux ; le *phosphore* à l'état de phosphomolybdate d'ammonium ; le *sodium* et l'*uranium* en provoquant la cristallisation de l'acétate double d'uranium et de sodium ; le *lithium* en le précipitant à l'état de phosphate ; le *calcium* et le *strontium* en les transformant en oxalates ; le *baryum* en tartrate ou en ferrocyanure double de baryum et de potassium.

H. Rosenbusch, dans la deuxième édition du premier volume de son *Traité de Pétrographie*, datée de 1885 (1), décrit au point de vue microscopique : le *chromate de baryum*, le *chloroplatinate de glucinium*, le *bichromate d'argent*, les *oxalates de cérium, d'yttrium et d'erbium* ; il caractérise le *tungstène* à l'état de tungstate de calcium, le *tantale* et le *niobium* à l'état de tantalate et de niobiate de sodium ; le *vanadium* à l'état de métavanadate d'ammonium, et il expose la méthode à suivre pour l'obtention de ces divers composés.

Le professeur *Haushofer*, de Munich, fit paraître en 1885 un ouvrage considérable, véritable traité didactique relatif au sujet qui nous occupe et intitulé: *Mikroskopische Reactionen, eine Anleitung zur Erkennung verschiedener Elemente unter dem Mikroskop, als supplement zu den Methoden der qualitativen analyse*. Cet ouvrage est accompagné de nombreuses figures dessinées par l'auteur d'après nature.

Plus récemment encore, *C. Klément* et *A. Renard* publièrent un traité (2), résumant en partie l'ouvrage de Haushofer, et qui, par sa forme concise et le choix judicieux des réactions les plus caractéristiques et les plus sensibles, peut être consulté avec beaucoup de fruit.

J'indiquerai encore le livre plus récent de *Aug. Streng* et

(1) *Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien*, 2e édition p. 228-238 (Stuttgart, Schweizerbart, 1885).

(2) *Réactions microchimiques à cristaux et leur application en analyse qualitative*, édité à Bruxelles, par A. Manceaux, et à Paris, par G. Carré (1886). (Epuisé).

C. W. Fuchs : *Anleitung zum Bestimmen der Mineralien*, 3e édition 63-96. Giessen, Ricker 1890.

Je signalerai en dernier lieu : un mémoire de *H. Behrens*, auquel les ouvrages les plus récents sur l'analyse microchimique ont fait de fréquents emprunts, publié dans le *Zeitschrift f. anal. Chemie*, 1891 p. 125 à 175, traduit en anglais la même année dans le *Chemical News*, vol. LXIII et LXIV ; un article résumant les principales méthodes d'analyse microchimique, inséré dans le *Deuxième supplément du Dictionnaire de Wurtz* et dû à M. *Léon Bourgeois* ; un traité complet d'*Analyse qualitative microchimique*, fruit de la collaboration de MM. *Behrens et Bourgeois*, publié en 1893 dans l'*Encyclopédie Chimique* ; un excellent Aide-mémoire, appartenant à l'*Encyclopédie Léauté*, par M. *Pozzi-Escot* : *Analyse Microchimique et Spectroscopique* (1899) ; et enfin le magistral ouvrage de M. *Adolphe Carnot*, Directeur de l'Ecole Nationale des Mines et Membre de l'Institut : *Traité d'Analyse des Substances Minérales* (1898), synthétisant pour ainsi dire toutes les publications antérieures sur ce sujet et auquel j'ai fait de larges emprunts.

Je terminerai cet historique de l'Analyse Microchimique en disant que cette méthode nouvelle d'investigation a déjà été appliquée successivement, avec un succès croissant, à l'*examen des roches*, l'*analyse des eaux*, la *recherche des métaux précieux dans un minerai*, la *recherche des éléments rares*, l'*examen des alliages*, etc.

MATÉRIEL

Le premier, ou pour mieux dire, le seul appareil indispensable, est un microscope de faible puissance, avec ses accessoires. On a avantage à ne jamais dépasser un grossissement de 300 diamètres. Une puissance supérieure non seulement est inutile, mais nuit à la netteté des réactions. Il est de toute importance de maintenir l'objectif le plus loin possible du porte-objet, 2 à 3 centimètres environ, on s'efforcera donc de

grossir surtout par l'oculaire. Les cristaux soumis à l'examen devront être fortement éclairés.

La mesure des cristaux microscopiques est très simple, et peut être faite sans aucun exercice à l'aide du micromètre. L'appareil photographique ne pouvant être employé avec succès, nous recommandons l'usage d'une chambre claire pour la représentation graphique des formes cristallines observées. Il en existe de divers modèles : celle de Nachet est une des plus employées. Elle se compose essentiellement d'un prisme parallélogramme dont l'ouverture de l'angle aigu est de 45°. La face horizontale du prisme est en dehors du microscope et sa face oblique est au-dessus de l'oculaire. Un petit prisme collé à cette dernière face laisse passer les rayons émergeant de l'oculaire sans les dévier. Ils arrivent ainsi directement à l'œil, qui reçoit, en même temps, les rayons partis de la pointe du crayon qui appuie sur une feuille de papier qui est placée sous la face horizontale du premier prisme. Les rayons ont subi deux réflexions totales pour arriver à l'œil. L'œil voit donc à la fois la préparation et la pointe du crayon, il suffit de suivre avec celle-ci les contours de l'image.

On s'efforcera de ne pas faire usage d'acide sulfhydrique dans la chambre où l'on opère et bannir de cette pièce l'hydrogène sulfuré, le sulfure d'ammonium, les acides fluorhydrique, azotique et chlorhydrique concentrés. Les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique s'employant en solutions diluées, leur emploi ne demande pas de précautions spéciales, il suffit de laver fréquemment et d'essuyer avec précaution, chaque fois, la lentille inférieure de l'objectif.

Quand on craindra l'action corrosive des vapeurs émises par la substance à examiner, ou lorsque l'intervention de l'acide fluorhydrique ou du fluorure d'ammonium sera rendue nécessaire, il faudra absolument protéger l'objectif en y faisant adhérer, à l'aide d'une goutte de glycérine, une lame de verre ou de mica, très mince. On obtient des rondelles de mica fort convenables, en les découpant dans une feuille de même matière, à l'aide d'un emporte-pièce fait d'un perce-bouchon bien aiguisé.

Comme supports, des lamelles de verre de 75 × 27 millimètres, et des lamelles couvre-objet de 75 × 20 millimètres, capables de supporter une température de 300 °.

Quand on opère en présence de substances fluorifères, on enduit les lamelles porte-objet de Baume du Canada. Pour cela, le baume est tout d'abord chauffé dans une capsule plate aux environs de 120° pour en éliminer l'humidité. La masse, refroidie et solidifiée, est alors grossièrement concassée, puis on en fait une solution sirupeuse dans l'éther ou dans le sulfure de carbone, ce qui est préférable, dont on enduit les plaques à chaud, et on laisse sécher à la température ordinaire. La pellicule ainsi obtenue, doit être transparente, résister aux acides, aux lavages à l'eau et à une légère friction ; les alcalis la détériorent.

Pour l'attaque des minerais, on fait usage de petits creusets ou de capsules en platine, que l'on chauffe au bain de sable ; on peut aussi se servir de cuillers, en même métal, de 15 millimètres de diamètre.

On manipule les réactifs liquides à l'aide de pipettes en verre, obtenues en étirant à la lampe un tube de verre de 5 millimètres de diamètre auquel on donne 6, 8 ou 10 centimètres de longueur ; elles doivent donner des gouttes d'eau du poids de 1 milligramme, formant sur le porte-objet des cercles parfaits de 3 millimètres de diamètre. On peut aussi employer avec succès les pipettes connues sous le nom de pipettes de Pasteur, et des pipettes beaucoup plus petites obtenues en étirant un tube presque capillaire ; elles sont très pratiques et peu coûteuses.

Les réactifs solides se manipulent à l'aide de fil de platine de 0 millim. 5 de diamètre, formant boucle d'un bout, et soudé par l'autre à un tube de verre qui sert de manche.

Pour les évaporations, concentrations et dessiccations, une lampe à alcool donnant une flamme de 1 centimètre convient parfaitement. On peut aussi employer le bec Bunsen.

RÉACTIFS

Il est de toute nécessité qu'ils soient parfaitement purs. On doit donc les vérifier soigneusement par des essais faits à blanc, pour s'assurer qu'ils ne fournissent pas d'eux-mêmes des cristaux comparables à ceux des produits qu'ils sont chargés de découvrir. Ils se conservent soit en poudre, soit sous forme de dissolutions concentrées dans de petits flacons bouchés à l'émeri ou des flacons en ébonite. Je ne citerai que les principaux d'entre eux, car la liste en est longue :

Les acides *acétique*, *azotique*, *chlorhydrique*, *chloroplatinique*, *fluorhydrique*, *fluosilicique*, *oxalique*, *phosphomolybdique*, *sulfurique*.

L'*azotate d'argent*.

L'*ammoniaque* en solution caustique, le *carbonate*, le *fluorure*, le *formiate* et le *molybdate d'ammonium*.

Le *chlorure de baryum*.

Le *sulfate de bismuth*.

Le *chlorure de cesium*.

Le *chlorure stanneux*, qu'on préparera au moment du besoin en dissolvant quelques granules d'étain dans l'acide chlorhydrique.

L'*acide fluorhydrique* (cité ci-dessus) et d'autres réactifs contenant du *fluor*, qu'on devra conserver dans de petits flacons d'argent ou de platine ; l'emploi de la gutta est moins recommandable.

Le *magnésium* métallique.

Le *chlorure d'or*.

L'*azotate de palladium*.

Le *sel de phosphore* (phosphate de soude et d'ammoniaque).

L'*acétate de plomb*.

La *potasse* en solution caustique, l'*azotite*, l'*azotate* le *bichromate*, le *chlorate*, le *ferricyanure*, le *ferrocyanure*, l'*iodure*, l'*oxalate*, le *bioxalate* et le *tartrate de potassium*.

Le *chlorure de rubidium*.

La *soude* en solution caustique, l'*acétate*, le *carbonate*, le *bicarbonate*, l'*iodure* et le *phosphate de sodium*.

L'*azotate de strontium*.

Le *sulfate thalleux*.

L'*acétate d'uranium*, etc.

MODE OPÉRATOIRE.

On s'assure par un examen préalable que les substances à analyser sont exemptes de corps étrangers. La séparation de ceux-ci s'effectue par tamisage, lévigation, emploi des liqueurs denses ou du barreau aimanté (voir pour cela les traités de Minéralogie), et souvent même par un triage, fait à la loupe montée, à l'aide d'une pince ou d'une aiguille à préparer, enduite de glycérine. Finalement on pulvérise au mortier d'agate la prise d'essai purifiée et il suffira, dans la majeure partie des cas, d'effectuer l'attaque sur quelques dixièmes de milligramme.

Quand l'essai porte sur les éléments constitutifs d'une roche ou de toute autre substance déjà préparée en lames minces, on enduit la lame de baume du Canada ; celui-ci une fois desséché, on met à nu, à l'aide d'une pointe effilée, la partie de la substance que l'on veut étudier.

Si l'on craint que le baume soit attaqué par le réactif, on peut le recouvrir d'une lame de platine percée d'un trou que l'on place au-dessus de la portion à analyser. En chauffant au bain-marie, on fait adhérer le baume à la lamelle, il ne reste plus qu'à nettoyer avec un pinceau imbibé d'alcool la surface du minerai correspondante à l'ouverture, dans laquelle on dispose ensuite l'acide.

Pour attaquer les substances pulvérisées on les traite dans une capsule de platine chauffée au bain de sable ou dans une cuiller de platine chauffée sur la flamme Bunsen, par un acide convenable : azotique, chlorhydrique, fluorhydrique ou sulfurique.

Si l'attaque ne donne pas un résultat satisfaisant, on a recours

aux méthodes ordinaires de voie sèche que l'on peut effectuer avec les appareils et les réactifs usités dans les procédés d'analyse au chalumeau.

On sépare facilement un résidu lourd du liquide au sein duquel il s'est formé, en laissant reposer sur une lame de verre, et faisant écouler le liquide clair avec un fil de platine, à l'aide duquel on trace un canal étroit d'environ 1 centimètre de longueur et dont on élargit graduellement l'extrémité opposée à celle où il prend naissance.

Fig. 1

On peut encore utiliser avec succès, pour tout précipité, le petit appareil ci-contre (*fig.* 1) formé d'un tube ayant 2 à 3 millimètres de diamètre, séparé en deux portions, réunies entre elles par un petit tube de caoutchouc *a b*; l'une des deux portions se termine à la manière d'un compte-gouttes en pointe effilée *c d*, et l'autre se termine par un crochet *e* qui permet de suspendre tout l'appareil.

En comprimant puis en abandonnant à lui-même le caoutchouc *a b*, on aspire le liquide. Cela fait, on suspend le tube quelques minutes par le crochet *e*. Le précipité se rassemble en *c d*, on chasse alors par compression, une ou deux gouttes de liquide qui entraînent la partie insoluble.

La *fig.* 2 montre l'appareil de *H. Behrens* pour opérer les filtrations. Le liquide est déposé en *a*, sur un porte-objet A, légèrement incliné; une bandelette de papier filtre B qui peut n'avoir que 1 millimètre de large sur 10 millimètres de long sert de siphon, la solution limpide se rassemble en *b* sur un porte-objet horizontal C. Ce procédé de filtration a été recommandé par *Streng*, mais il a été indiqué pour la première fois par *Beudant* (Cours élémentaire de Minéralogie, page 100. Paris 1841).

On peut également employer un filtre de très petite dimension (15 à 20 millimètres) reposant sur un anneau en platine.

Les opérations de concentration ou d'évaporation de liqueurs, ou de dessiccation de précipités, s'effectuent sur des lamelles porte-objet que l'on expose à la flamme d'un bec Bunsen ou de la lampe à alcool précédemment décrite ; en aucun cas la flamme ne doit dépasser 1 centimètre de longueur.

Avec des liqueurs très étendues, on ajoute le liquide goutte à goutte, à l'aide d'une pipette, à mesure que l'évaporation se produit, sur l'endroit le plus chaud de la lame de verre servant

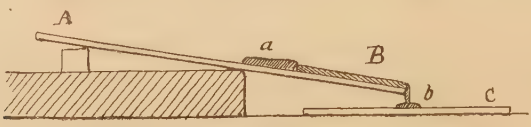

Fig. 2

de support ; lorsque la dernière goutte est évaporée à moitié, on retire rapidement la lame de verre, qui doit être très mince pour que le refroidissement se produise le plus rapidement possible ; on peut l'activer d'ailleurs en posant la lame sur une plaque de verre froide un peu épaisse.

S'agit-il de concentrer une seule goutte de liquide tout en évitant une évaporation complète ? On disposera cette goutte sur une lame de verre très mince, dénommée couvre-objet et mesurant 18 millimètres de côté ; on placera le tout à l'extrémité d'une lamelle porte-objet en verre plus épais et à surface plus grande (75 millim.-27 millim.) que l'on chauffera avec précaution au-dessus d'une courte flamme ; lorsque la concentration désirée est sur le point d'être atteinte, il ne reste plus qu'à retirer du feu et à faire glisser rapidement la lamelle couvre-objet à l'extrémité restée froide de la lame porte-objet servant de support.

Lorsque les concentrations sont effectuées dans le but d'obtenir la cristallisation d'un sel soluble, il est préférable de les produire à la température ordinaire à l'aide d'un courant d'air dirigé sur la goutte soumise à l'essai, au sortir du tube d'un chalumeau fortement chauffé. Les cristaux ainsi obtenus seront plus réguliers et répartis d'une manière plus uniforme (*H. Behrens*).

Les réactions s'effectuent le plus souvent sur la lame de verre porte-objet. On dépose, côte à côte, une goutte de la solution à essayer, à l'aide d'une petite pipette, et une goutte de réactif. On réunit les solutions par un canal, à l'aide d'un fil de platine ; de cette façon, le mélange se fait sans difficulté, ce qui facilite la formation des cristaux.

Il est souvent préférable d'utiliser les réactifs solides. On les introduit alors, à l'aide d'un fil de platine, au centre même de la goutte soumise à l'essai.

Dans tous les cas, on fera toujours bien de ne jamais faire de recherches sans avoir des précipitations types, auxquelles on pourra, au besoin, recourir en cas d'incertitude.

CHAPITRE II

Réactions Microchimiques des Eléments des principaux Médicaments Minéraux.

Ce second chapitre comprend, disposée suivant un ordre alphabétique, une suite de trente et un corps simples, métalloïdes ou métaux, entrant dans la composition des principaux médicaments minéraux, avec, pour chacun d'eux, l'énumération des différentes réactions microchimiques permettant de les caractériser. De nombreuses figures, représentant les précipités cristallins, obtenus avec les plus importantes de ces réactions, sont intercalées dans le texte.

On remarquera que dans ce second chapitre, comme dans le troisième, j'ai adopté comme classification l'énumération des corps simples suivant un ordre alphabétique. Il ne m'était pas possible, en effet, de les répartir suivant leur fonction chimique dans un ouvrage destiné à être consulté à la manière d'un dictionnaire.

1. — ALUMINIUM

1° — Lorsqu'on additionne de *chlorure de césium* une solution sulfurique d'un sel d'aluminium assez étendue et ne contenant qu'un petit excès d'acide libre, il se forme de l'alun de césium : Cs^2SO^4, $Al^2(SO^4)^3$, $24H^2O$ cristallisant en octaèdres incolores et cubo-octaèdres très nettement développés (*Fig.* 3).

2° — M. Streng recommande le *sulfate monopotassique*, la réaction est en effet plus belle, mais bien moins sensible. On a aussi proposé l'emploi du *chlorure de potassium* ou *de rubidium*

à la place du chlorure de césium, mais ce dernier semble préférable. Le fer et le chrome n'ont aucune influence sur la réaction.

3° — Le *fluorure d'ammonium* donne un fluoaluminate d'ammonium $Al^2Fl^6,6AzH^4Fl$, cristallisant en octaèdres. On obtient

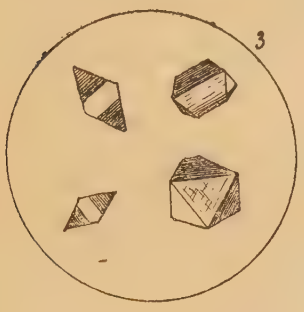

Fig. 3. — Alun de césium.

Fig. 4. — Fluoaluminate d'ammonium.

souvent de très beaux cristaux (*Fig.* 4). Cette réaction est plus rapide que la première, mais elle n'est applicable qu'en l'absence de sels de sodium et ferriques et nécessite l'emploi d'un grand excès de réactif agissant en solution faiblement acide.

2. — ANTIMOINE

1° — L'*acide oxalique* transforme l'hydrate antimonieux et le chlorure d'antimonyle en oxalate basique : $C^2O^4SbOH,{}^1/_2H^2O$, cristaux filiformes, réunis en faisceaux et en pinceaux. Cette réaction, très rapide, est très commode, mais peu sensible et est masquée par les sels de plomb et d'étain.

2° — Le *chlorure de césium* précipite, dans les solutions chlorhydriques diluées, l'étain, l'antimoine et le bismuth. L'étain se dépose sous forme d'octaèdres incolores et l'antimoine et le bismuth sous forme de minces lamelles hexagonales polarisant fortement la lumière, dont la formule est pour l'antimoine, par exemple : $SbCl^3,2CsCl^2,2,5H^2o$. Mais l'addition d'*iodure de potassium* permet la différenciation de l'antimoine et du bismuth : l'iodure double d'antimoine cristallise le premier en se colorant en rouge orangé très vif.

3° — Le *chlorure d'antimonyle* en solution chlorhydrique, soluble dans la solution chaude de tartrate de baryum fournit, par refroidissement, des lamelles minces, orthorhombiques, souvent imbriquées de stibiotartrate de baryum : $(C^4H^4O^6SbO^2)Ba, 2H^2.O$ Si, comme le prescrit M. Streng, on sépare auparavant l'antimoine à l'état de sulfure, la réaction devient caractéristique.

Fig. 5. — Pyroantimoniate de sodium:

4° — Quand on veut faire la recherche de l'antimoine sous forme d'acide antimonique, il est nécessaire de fondre la substance d'essai avec 5 fois son propre poids de nitre, de laver à l'eau froide et de reprendre ensuite le résidu par de l'eau chaude.

C'est dans cette dernière solution qu'on recherchera l'antimoine par un cristal de *chlorure de sodium* qui donne des cristaux lenticulaires ou prismatiques de pyroantimoniate de sodium : $Sb^2O^7Na^2H^2, 6H^2O$, souvent groupés par trois ou sous forme de petits prismes allongés ressemblant beaucoup aux cristaux de niobate de sodium (*Fig.* 5).

3. — ARGENT

1° — L'addition de certains *chlorures* donne naissance, à la température ordinaire, à un précipité amorphe de chlorure d'argent qui n'a aucune valeur. Il faut le faire cristalliser. On y arrive, soit en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique comme le recommande Streng, soit en évaporant sa solution dans l'ammoniaque comme l'indique Haushofer. Il se forme

de très petits cristaux cubiques ou octaèdriques très réfringents, pour l'observation desquels il est nécessaire de recourir à de forts grossissements (400 diamètres) (*fig.* 6). Cette réaction a une grande valeur et est très caractéristique. On peut également observer, mais plus rarement, les formes du dodécaèdre rhomboïdal.

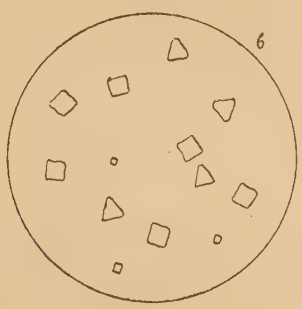

Fig. 6. — Chlorure d'argent.

Les chlorures de zinc ou d'antimoine provoquent dans ces conditions, par leur présence, la formation de tablettes hexagonales plus grandes.

Le chlorure de platine donne des rosettes cruciformes de chloroplatinate d'argent ammoniacal.

Le chlorure mercurique et le molybdate d'ammonium nuisent à la réaction. Le chlorure stannique l'empêche.

2° — Le *bichromate de potassium* précipite du bichromate d'argent : $Ag^2Cr^2O^7$, obtenu en solution azotique en fins bâtonnets brunâtres ou noirâtres et en lamelles frangées.

Cette réaction est très belle : les cristaux magnifiques, rouge foncé, affectant souvent la forme de tables rectangulaires et rhomboédriques, volumineux, tronqués sur les bords, parfois même d'aiguilles dentelées rouge sang. On obtient de bons résultats en faisant cristalliser plusieurs fois, ou en dissolvant dans l'ammoniaque et faisant recristalliser ; dans ces conditions, on obtient aussi souvent d'admirables cristallisations arborescentes et de longues aiguilles rouge vif, mais brunissant à la lumière solaire.

3° — Le *formiate de soude* donne, avec l'azotate d'argent et en présence d'un peu d'acide azotique libre, des bâtonnets et prismes courts très nets et parfaitement visibles avec un faible grossissement. Précipités incolores, ils se colorent en brun par une exposition à la lumière solaire. Cette réaction est caractéristique;

4°.— Les deux réactions 1° et 2° très caractéristiques nous dispensent de décrire le *phosphate* et *l'arséniate d'argent* moins convenables pour la recherche de cè métal.

4. — ARSENIC

1°.— On obtient de l'anhydride arsénieux : As^2O^3, sous forme d'octaèdres réguliers, incolores, très réfringents, en additionnant d'*acide azotique* dilué les arsénites et en concentrant à une douce chaleur. L'acide sulfhydrique les colore en jaune sans leur faire perdre leur limpidité ;

2°.— On caractérise encore les arsénites sous forme d'*arsénite d'argent* qui se présente sous forme de rhombes et d'aiguilles pointues d'un jaune de soufre;

3°.— Pour caractériser les arséniates, on les sature d'*ammoniaque* et on les additionne d'un peu de *chlorure de calcium*. Il se forme de l'*arséniate ammoniaco-calcique* : $CaAzH^4,AsO^4,H^2O$, cristallisant dans le système rhomboédrique. La forme prédominante est souvent celle des bâtonnets ; ils sont solubles dans le chlorure ammonique. Les phosphates, traités de même, ne fournissent rien de semblable ;

4°.— On peut encore les traiter comme les phosphates, en vue d'obtenir de l'*arséniate ammoniaco-magnésien*, analogue au phosphate correspondant, mais s'en distinguant par ce fait que, dissous dans l'acide acétique, il fournit par évaporation, en présence d'azotate d'argent, de l'arséniate d'argent en grains rouge brique ; le phosphate magnésien donne dans les mêmes conditions du phosphate d'argent jaune serin ;

5°.— On peut encore fonder une distinction sur ce fait que la

précipitation de l'*arsénio-molybdate* est plus lente à s'effectuer que celle du phospho-molybdate ; mais en cas de doute, on devra préférer la transformation en sel ammoniaco-magnésien, dont le traitement postérieur par l'acide acétique et l'azotate d'argent permet une différenciation très facile de l'arsenic et du phosphore.

5. — AZOTE

1° — La recherche des azotites repose sur ce fait qu'ils mettent en liberté l'iode de l'iodure de potassium et que celui-ci colore l'empois d'amidon en bleu. Pour cela on additionne la solution d'azotite, d'*empois d'amidon*, d'*acide sulfurique* et d'*iodure de potassium* ; la solution prend immédiatement une magnifique coloration bleue due à l'iodure d'amidon.

2° — On peut transformer les azotates en azotites et retomber dans le cas précédent : pour cela on les fait bouillir avec de la *poudre de zinc ou de magnésium*.

3° — On peut également *distiller* les azotates en présence d'*acide sulfurique* et ajouter au liquide obtenu de l'*eau de baryte* ; par évaporation on obtient des cubes et des octaèdres réguliers d'azotate de baryum.

4° — On peut encore, pour caractériser les azotates, concentrer le liquide du § 3°, y ajouter à froid de l'*acide sulfurique* avec une parcelle de *diphénylamine*, il se produit une coloration bleue.

5° — On peut de même, suivant Bourgeois, pour caractériser un azotate, utiliser l'*azotate de cinchonamine* étudié par Arnaud, lequel se produit par addition d'un sel soluble de cinchonamine dans une solution d'azotate et se dépose sous forme de lamelles allongées, terminées par un pointement aigu, dérivant d'un prisme clinorhombique allongé suivant l'axe de symétrie.

6° — On caractérise l'azote à l'état d'ammoniaque (*ammonium*) par précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien : $PO^4MgAzH^4, 6H^2O$. Pour cela on ajoute à la goutte d'essai un

peu de *sulfate de magnésium*, et, à côté de cette goutte, on en met une autre contenant du *phosphate et du bicarbonate de soude*, on chauffe doucement et l'on fait confluer les deux gouttes. Les cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien apparaissent alors : ce sont des prismes orthorhombiques souvent doués d'une hémiédrie particulière qui les fait ressembler à des auges de maçons renversées. Les cristallites sont très nombreux et variés, affectant la forme $\times$ plus ou moins ramifiée et de petites feuilles groupées par 3 ou 4 (*Fig.* 7).

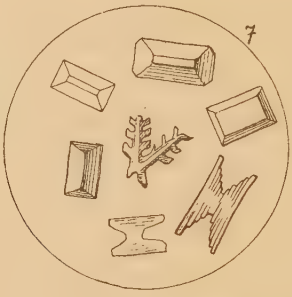

Fig. 7. — Phosphate ammoniaco-magnésien.

Cette réaction demande une certaine habitude ; lorsque la quantité d'ammoniaque est très faible, il se précipite du phosphate de magnésium floconneux et amorphe. Si l'on recherche l'ammoniaque dans un liquide contenant de la chaux, on devra employer du *chlorure de magnésium et de la soude caustique.*

7° — On peut aussi décomposer les sels ammoniacaux par un *alcali,* et les composés azotés par de la *soude et le zinc*, distiller et recueillir les vapeurs ammoniacales dans de l'acide chlorhydrique et caractériser l'*ammonium* par l'*acide chloroplatinique* : $PtCl^4$, 2HCl, à l'état de chloroplatinate : $(AzH^4)^2PtCl^6$.

8° — Les *cyanures,* chauffés en dissolutions aqueuses avec de *la potasse et un sel ferroso-ferrique*, donnent, par l'addition de quelques gouttes d'*acide chlorhydrique* étendu, des flocons de *bleu de Prusse*.

6. — BARYUM

1° — L'*acide sulfurique* précipite dans le baryum à l'état de sulfate : $BaSO^4$, soluble dans l'acide sulfurique à chaud et cristallisant par évaporation en tablettes rectangulaires et en cristallites en forme d'$\times$ appartenant au système rhomboédrique.

On peut aussi précipiter à l'état de carbonate.

2° — L'addition de *ferrocyanure de potassium* à une solution chaude d'un sel neutre de baryum ou faiblement acide donne lieu à un ferrocyanure double de potassium et de baryum : $K^2BaFeCy^6$, $5H^2O$ cristallisant en rhomboèdres jaune pâle.

Ces sels de calcium sont également précipités, surtout en présence du sel ammoniac, en fournissant des tables quadratiques. Les dissolutions de strontium ne donnent pas de réaction.

3° — Le *bichromate de potassium* précipite le baryum à l'état de chromate jaune souvent amorphe et se présentant parfois sous forme de cristaux carrés ou rectangulaires, insolubles dans l'acide acétique.

Les sels de strontium ne précipitent qu'après addition d'ammoniaque ou d'un excès de bichromate avec élévation de température.

4° — Le *fluosilicate d'ammonium* précipite le baryum sous forme de baguettes, de tablettes, de croix et de feuilles de saule. Il est bon d'ajouter un peu d'acide acétique.

5° — L'*émétique* ajouté à un sel de baryum, en liqueur chaude neutre ou acétique, donne un précipité de tartrate double d'antimoine et de baryum : $(C^4H^4O^6SbO)^2$ Ba, $2H^2O$ cristallisant en lamelles orthorombiques et en tables hexagonales peu réfringentes, groupées surtout sur les bords de la goutte (*fig.* 8) (Streng. — *Ber. d. oberhess. Ges.* t XXIV p. 55).

Les sels de strontium sont précipités de la même façon.

D'autre part, la présence de sels alcalins, de calcium ou de magnésium est nuisible, dans le cas où la trop faible proportion

de baryum à caractériser nécessite une évaporation presque à sec.

6° — L'*acide oxalique* donne un précipité d'oxalate de baryum : C^2O^4Ba, H^2O affectant la forme d'aiguilles fibreuses et de cristaux dérivant d'un prisme clinorhombique. On obtient à chaud des

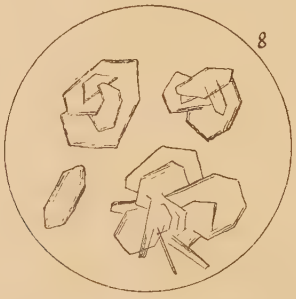

Fig. 8. — Tartrate double d'antimoine et de baryum.

lamelles orthorombiques incolores polarisant fortement la lumière. La formation d'oxalate de baryum exige un certain temps, elle nécessite souvent une évaporation prolongée ou l'addition d'acétate de sodium.

En présence de chlorure de fer ou d'aluminium, il se forme de longs cristaux capillaires courbes qui peuvent atteindre une grande longueur, mais la réaction est ralentie. Cependant cette dernière réaction est très caractéristique. On a toujours avantage à ajouter un peu d'acétate de sodium.

7. — BISMUTH

1° — L'addition de *chlorure de rubidium* à la solution chlorhydrique d'un sel de bismuth donne des lamelles hexagonales de chlorure double de rubidium et de bismuth : $BiCl^3, 2RbCl^2, 2,5H^2O$ analogues à celles qui ont été signalées à propos de l'antimoine.

Le *chlorure de césium* donne le même précipité et doit être préféré au chlorure de rubidium pour les solutions étendues (*Fig.* 9). L'addition d'iodure de potassium amène la formation d'un iodure

double BiI^3, 2CsI, $2,5H^2O$, cristallisant en baguettes rhombes et hexagones rouge sang. Les cristaux de l'iodure sont beaucoup plus petits que ceux du chlorure. On y trouve souvent de belles lamelles hexagonales jaune citron et enfin la réaction est retardée.

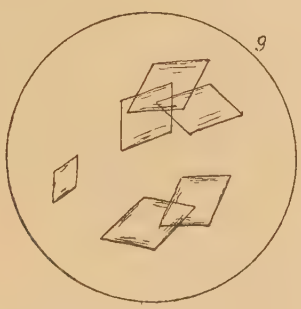

Fig. 9. — Chlorure double de bismuth et de césium.

2° — L'*acide oxalique* précipite le bismuth en liqueur acide à l'état d'oxalate, blanc lourd et amorphe, cristallisant en bâtonnets, rhombes et aiguilles pyramidales quadratiques très réfringentes quand l'acide est en excès.

3° — Le *bioxalate de potassium* forme des octaèdres quadratiques d'oxalate bismuthico-potassique dans les mêmes conditions d'acidité que pour l'acide oxalique.

8. — BORE

1° — Selon Behrens (*Mikroch. Meth.* p. 38), il suffit de dissoudre la substance à analyser dans un mélange d'*acide chlorhydrique* et de *fluorure d'ammonium* et d'additionner de *chlorure de potassium*. En effet, les solutions d'*acide borique* dans l'*acide fluorhydrique* abandonnent sous l'action des *sels de potassium* des lamelles orthorhombiques de fluoborate de potassium : $BoFl^3$,KFl, souvent tronquées sur les angles aigus et obtus avec biseaux sur ces derniers (*Fig.* 10). En liqueur un peu concentrée les cristaux deviennent prismatiques ; si la concentration est trop grande, le précipité est gélatineux. On peut dissoudre le fluoborate de

potassium dans l'eau chaude et obtenir par refroidissement lent d'assez belles cristallisations. Si l'on craint la présence du silicium dans la solution fluorhydrique d'acide borique, on l'éliminera par évaporation avant l'addition de chlorure de potassium ; le fluorure de bore ne distille complètement qu'à une température

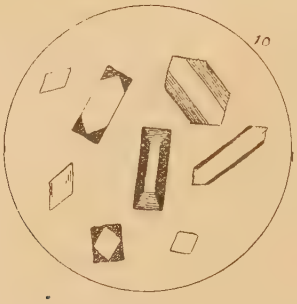

Fig. 10.— Fluoborate de potassium.

relativement élevée. On pourra également précipiter tout d'abord le silicium à l'état de fluosilicate de baryum. Il est à peine utile de rappeler que les dissolutions se font dans le platine et les réactions sur les lames vernies au baume de Canada.

2°— Le *chlorure de césium* remplace avec avantage le chlorure de potassium.

9. — BROME

1°— Par addition de *sulfate de thallium* à la solution d'un bromure, il se précipite du bromure thalleux en tous points analogue au chlorure, mais cristallisant en cristaux quatre fois plus petits ;

2°— L'*acétate de plomb* fait comme pour les chlorures (voir Chlore).

3°— L'*azotate d'argent* donne du bromure analogue au chlorure.

Du reste, l'action d'un bromure est à peu près la même que celle d'un chlorure sur les sels de thallium, de plomb ou d'argent

au point de vue microchimique (voir Chlore). Avec le bromure, les réactifs sont peut-être un peu moins sensibles, les cristaux formés un peu plus petits.

4° — Les *sulfates de platine* et *de potassium* donnent un bromoplatinate rouge orangé : $PtBr^4,2KBr$ cristallisé en octaèdres (*Fig.* 11). Dans un mélange de chlorure et de bromure, la précipitation du bromure précède celle du chlorure dont les cristaux

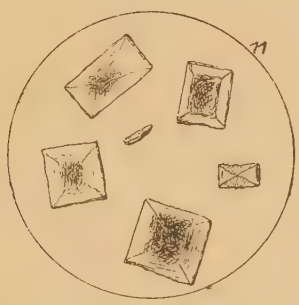

Fig. 11. — Bromoplatinate de potassium.

se déposent presque exclusivement aux bords de la goutte d'essai ; les cristaux du bromoplatinate sont bien plus gros que ceux du chloroplatinate.

5° — En ajoutant quelques grains *d'amidon* dans la liqueur contenant un bromure, acidulée par l'*acide sulfurique* et en ajoutant ensuite quelques parcelles d'*azotite de potassium*, les grains d'amidon deviennent d'un jaune plus ou moins orangé. La réaction est caractéristique mais peu sensible.

10. — CALCIUM

1° — La précipitation du calcium sous forme de sulfate par l'*acide sulfurique* en excès donne une réaction caractéristique. Le sulfate de calcium ou *gypse* : $So^4Ca,2H^2O$, se dépose sous forme de lamelles clinorhombiques, aciculaires et groupées en étoiles, lorsqu'on part de solutions fortement acides (*Fig.* 12). Les cristaux qui se déposent dans les solutions neutres ou aci-

dulées par l'acide acétique sont souvent mâclés d'une façon particulière : ce sont des lamelles clinorhombiques aplaties qui, réunies deux par deux, présentent l'aspect de fer de lance, d'$\times$ ou de queues d'hirondelles. Ces cristaux se forment surtout sur les bords de la goutte par évaporation spontanée des solutions étendues. — Les acides chlorhydrique et sulfurique ont une influence néfaste que l'on pourra combattre par ébullition avec l'acétate de sodium ou d'ammonium.

Fig. 12. — Sulfate de calcium.

Les sels alcalins, les chlorures d'aluminium et de fer nuisent à la réaction et tendent à produire des granulites ou des cristaux mal définis.

La dissolution du gypse dans l'acide sulfurique concentré et chaud abandonne par le refroidissement de très petites lamelles rectangulaires ou octogonales, réunies en houppes et en gerbes, constituées par l'*anhydrite* : So^4Ca.

2° — Le *sel de Seignette* ou *tartrate double de potassium et de sodium* donne, dans les solutions calciques acétiques, du tartrate de calcium en gros cristaux rhombiques, combinaisons du prisme, ayant l'aspect d'octaèdres à base rectangle. Cette réaction est peu employée, car le tartrate de calcium est isomorphe de celui de strontium. Les sels de baryum et l'acide borique nuisent à la cristallisation, il en est de même des chlorures d'aluminium, de chrome et de fer.

3° — On peut également utiliser l'*acide oxalique*, toutefois l'insolubilité presque absolue de l'oxalate de calcium : $C^2O^4Ca,3H^2O$

oppose une grande difficulté à la cristallisation de ce sel, que l'on obtient surtout à l'état amorphe. Cependant, en opérant sur des solutions étendues, faiblement acidulées par l'acide azotique et chaudes, on peut obtenir des octaèdres quadratiques ou des prismes clinorhombiques très petits, mais très biréfringents.

L'acide borique et les chlorures de fer, d'aluminium et de chrome ont une légère influence sur la précipitation.

Lorsque la baryte, la strontiane et la chaux se trouvent en présence dans une même solution, voici le procédé conseillé par H. Behrens pour en effectuer la recherche :

La solution chlorhydrique des trois métaux est additionnée de *bichlorure d'étain*, puis d'*acide oxalique* : le strontium se précipite alors le premier en pyramides tétragonales ; la neutralisation graduelle de l'acide libre provoque ensuite la précipitation du baryum sous forme d'étoiles à six rayons ; enfin, le calcium se dépose en dernier lieu, revêtant l'aspect de tables quadratiques et granulites très petits. Les sels de magnésium n'ont aucune influence sur ces réactions, mais on évitera un excès de sels alcalins.

4°— Le *bicarbonate de soude* donne du carbonate calcique en rhomboèdres incolores dans les solutions très diluées. La réaction est lente et ne donne généralement naissance qu'à des cristaux très petits. Pour peu que la solution calcique se trouve concentrée, on n'obtient que des masses pulvérulentes sans trace de cristallisation. Le magnésium, le baryum et le strontium gênent la réaction.

Un excès de carbonates alcalins donne des prismes clinorhombiques parfaitement bien définis de *Gaylussite* : $Na^2CO^3,CaCO^3,5H^2O$.

5°— Le *ferrocyanure de potassium* en grand excès donne des tables quadratiques de ferrocyanure double de calcium et de potassium : $CaK^2,FeCy^5,3H^2O$. La réaction est plus sensible en présence du chlorure ammonique.

11. — CARBONE

1°— Les carbonates solubles traités par des sels de *plomb*, de *strontium*, de *calcium*, etc., donnent des carbonates cristallins faciles à reconnaitre.

Le carbonate de plomb affecte la forme de bâtonnets ou de mâclés en $\times$ ainsi que d'aiguilles et de baguettes orthorhombiques.

Le carbonate de strontium cristallise difficilement ; à chaud et en solutions étendues, on peut obtenir des cristaux fibreux réunis en houppes.

Le carbonate de calcium se précipite amorphe, mais cristallise rapidement en rhombes bien définis.

Le graphite, l'anthracite, la houille, etc., sont rendus propres à être caractérisés de cette façon par fusion avec du nitre, on reprend par l'eau et on caractérise le carbonate alcalin formé par un sel de strontium ou de calcium comme il est indiqué ci-dessus.

2° — Les carbonates insolubles traités par l'*acide acétique* ou l'*acide chlorhydrique* étendu donnent de l'anhydride carbonique dont il est facile d'observer le dégagement. Il sera bon, au préalable, de recouvrir le carbonate à essayer d'une légère couche de gélatine et de n'ajouter l'acide acétique ou chlorhydrique qu'au bout de quelques instants. Cet acide traverse lentement la couche de gélatine, ce qui permet de bien observer le dégagement des bulles d'anhydride carbonique.

12. — CHLORE

1° — Le *sulfate de thallium* : Tl^2SO^4 donne avec les solutions de chlorures un précipité de chlorure thalleux : TlCl cristallisant en cubes très réfringents, se dissolvant dans l'eau chaude et cristallisant à froid en cubes isolés, nettement formés. L'addition de

sulfate de platine donne, dans ces conditions, un chlorure double de platine et de thallium, cristallisé en octaèdres jaunes : $PtCl^4,2TlCl$. Les acides azotique et sulfurique réduisent la sensibilité de la réaction.

2° — L'*azotate d'argent* donne un précipité de chlorure d'argent soluble dans l'ammoniaque et recristallisant de cette solution en octaèdres et en cubo-octaèdres réfractant fortement la lumière (voir Argent) ;

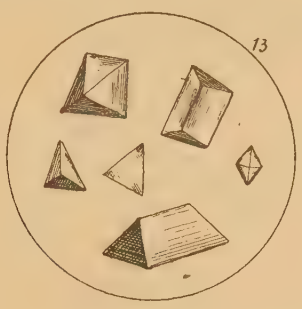

Fig. 13. — Chloroplatinate de potassium.

3° — L'*acétate de plomb* précipite du chlorure de plomb : $PbCl^2$ sous forme d'aiguilles et de lames rhombiques, solubles à chaud dans l'eau bouillante et souvent groupées parallèlement ou croisées en forme d'$\times$. L'acide azotique diminue la sensibilité.

4° — Un mélange de *sulfate de platine* et de *sulfate de potassium* donne de magnifiques octaèdres jaune citron de chloroplatinate de potassium : $PtCl^4,2KCl$ (*fig.* 13). Les cristaux sont souvent groupés par trois ou quatre, affectant la forme de feuilles de trèfle. Il faut éviter un excès de sulfate de platine.

13. — CHROME

On opère sur des chromates ; si l'on avait affaire à des sels chromiques, on les transformerait en chromates par fusion avec de l'azotate de potassium et de la soude, ou du carbonate de sodium, ou par addition d'eau oxygénée à leur solution ammoniacale.

1° — L'*azotate d'argent* donne, dans la solution aqueuse de la masse rendue faiblement *azotique*, de magnifiques cristaux de bichromate d'argent : $Cr^2 O^7 Ag^2$, en tables rectangulaires ou rhombiques, volumineuses, à bord tronqués et d'un beau rouge sang.

Si la solution de chromate est très étendue, on l'acidulera par l'*acide sulfurique*, et il se formera par l'addition d'azotate d'argent, un sulfate d'argent cristallisé en gros cristaux orthorhombiques, en lamelles rhombiques, en octaèdres et en prismes

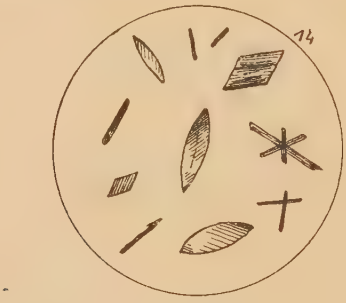

Fig. 14. — Chromate de plomb.

se colorant en rouge feu, par suite du mélange d'une petite quantité de chromate d'argent isomorphe.

2° — L'*acétate* ou l'*azotate de plomb* donne un précipité de chromate de plomb sous forme de poudre amorphe, cristallisant sous forme de prismes jaunes, orangés, par refroidissement lent dans les dissolutions bouillantes et azotiques de chromates (L. Bourgeois) (*Fig.* 14).

3° — Une réaction d'une grande sensibilité, mais très délicate, est la coloration bleue de l'acide perchromique formée par l'addition d'*eau oxygénée* et *d'un acide*, à la solution d'un chromate (Pozzi-Escot).

14. — CUIVRE

1° — L'*iodure de potassium* donne avec les sels cuivreux un précipité d'iodure cuivreux : $Cu^2 I^2$, cristallisant en cristallites dérivées du système cubique. En solution diluée, il faut ajouter du sulfite de soude et de l'acide sulfurique.

2° — L'addition de *ferrocyanure de potassium* à une solution cuivrique *ammoniacale* très étendue donne lieu à du ferrocyanure de cuivre ammoniacal : $Fe\ Cy^6\ Cu^2$, $4\ Az\ H^3, H^2\ O$, cristallisant en cristaux jaune pâle, d'aspect quadrique ou rhombique, ou, plus souvent en houppes et en faisceaux d'aiguilles. L'addition d'une goutte d'acide acétique les fait passer au rouge en les transformant en ferrocyanure de cuivre. L'air agit de même lentement.

Mais cette réaction, qui est caractéristique, demande certaines précautions : La solution de cuivre doit être très diluée, contenir un grand excès d'ammoniaque, recevoir une petite quantité de ferrocyanure et abandonner très lentement son ammoniaque à froid. Ce n'est que dans ces conditions seulement que les cristaux se déposent.

3°— Le *sulfocyanure de mercure* contenant un excès de *sulfocyanure d'ammonium* précipite des cristaux vert brunâtre de sulfocyanure cupro mercurique: $(Cy\ S)^2\ Cu$, $(Cy\ S)^2\ Hg$, H^2O.

Selon Behrens, s'il y a du cobalt, les deux métaux cristallisent à part avec la coloration qui leur est propre, le cobalt le premier, en donnant un sulfocyanure cobalto-mercurique : $(Cy\ S)^2\ Co$, $(Cy\ S)^2\ Hg$., cristallisé en rhombes bleus magnifiques, solubles dans l'eau chaude et les acides forts.

Enfin, en présence d'une faible quantité de zinc, il ne se dépose que des globules ou nodules informes ; lorsque le sel de zinc domine, on obtient un sel double cristallisé en prismes rectangulaires allongés ou en petits cristaux fourchus ou dendritiques, présentant une nuance chocolat particulière.

4°— L'*azotite de potassium* en solution concentrée, additionnée d'abord d'*acide acétique*, puis ensuite d'*acétate de plomb*, donne une azotite triple de cuivre, de plomb et de potassium : $2KAzO^2Pb(AzO^2)^2Cu(Azo^2)^2$ (*Ann. de l'Ec. Pol. de Delft, t VI, p. 205*) en cubes petits et très réfringents (*Fig.* 15). L'ammoniaque blanchit les cristaux noirs.

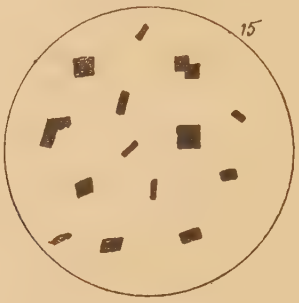

Fig. 15. — Azotite triple de plomb, de cuivre et de potassium.

Le *baryum* et le *strontium* peuvent remplacer le plomb dans ces conditions, mais leurs composés cristallisent difficilement.

L'addition d'un sel de *thallium* accroît la sensibilité de la réaction en provoquant la formation d'un azotite triple de cuivre, de plomb et de thallium.

15. — ÉTAIN

A. — Sels stanneux (*Chlorures*).

1° — L'*Acide oxalique* donne de l'oxalate stanneux : C^2O^4Sn ; les cristaux qui se forment affectent la forme de la lettre H ou d'ailes de papillon (*Fig.* 16). Il est préférable d'employer l'oxalate de potassium.

2° — Le *chlorure d'or* donne un précipité rouge floconneux, de pourpre de Cassius, qui se prête très bien aux observations microchimiques.

B. — Sels stanniques (*Chlorures*).

Le *chlorure de césium* donne, dans les solutions chlorhydriques de chlorure stannique, un chlorostannate de césium, cristallisé en cubes, cubo-octaèdres et octaèdres incolores (*Fig.* 17).

On devra se rappeler que l'aluminium en solution sulfurique fournit une réaction identique en apparence.

Fig. 16. — Oxalate d'étain.

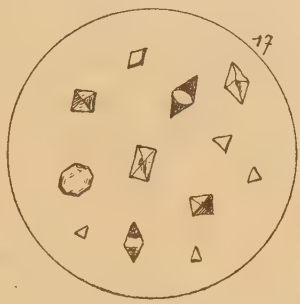

Fig. 17.— Chlorostannate de césium.

L'addition d'*iodure de potassium* colore les cristaux en jaune par suite de la formation d'un chloro-iodo-stannate.

En liqueur presque neutre, on remplacera avec avantage le chlorure de césium par le *chlorure de rubidium* ou *de potassium*.

16. — FER

1°— Avec les sels ferriques, en liqueur très faiblement acide, le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité bleu, amorphe, caractéristique.

Il faut prendre soin de n'opérer qu'avec des solutions faiblement acides ; un excès d'acide fort provoquant, même en l'absence des sels ferriques la même réaction.

2°— Le *fluorure d'ammonium* donne du fluoferrite d'ammonium : Fe^2Fl^6, $6AzH^4Fl$, sous forme d'octaèdres incolores. L'aluminium donne une réaction analogue. Toutefois, l'addition

d'ammoniaque fait passer les cristaux de fluoferrite au jaune brun; le fluoaluminite reste intact.

3°— L'*acide oxalique* précipite le baryum sous forme d'oxalate cristallisant en baguettes raccourcies incolores, mais la présence d'un *sel ferrique* modifie complètement la forme cristalline du précipité; ce ne sont plus que des cristaux capillaires, courbés et fusés, réunis en faisceaux et d'une couleur brun clair.

4° — L'*acide oxalique seul* précipite les *sels ferreux* (Haushofer — *Mikroskopische Reactionen*, pag. 49), sous forme d'oxalate ferreux : C^3O^4Fe, $2H^2O$, cristallisant en prismes jaune vert.

5° — Le *tannin*, donnant un précipité noir ou vert brunâtre, pourra aussi être utilisé.

17. — FLUOR

1° — Si la matière fluorée est inattaquable, on la fond au fil de platine avec du *carbonate de sodium*. La matière additionnée d'*acide sulfurique* et d'un peu de *silice*, est distillée dans une cuiller en platine : les vapeurs de *fluorure de silicium*, qui se dégagent dans ces conditions sont condensées sur une lame de platine légèrement concave humectée d'eau. On porte la dissolution fluosilicique ainsi obtenue sur un porte-objet préalablement enduit de *baume de Canada* et on l'additionne de *chlorure de sodium*. On obtient ainsi un *fluosilicate de sodium* : $SiFl^4$, $2NaFl$, cristallisé sous forme de tables hexagonales, de prismes bipyramidés et de rosettes. La limite de la sensibilité de la réaction est 0 milligr. 002.

Si l'on veut reconnaître un fluorure soluble dans l'eau, la distillation deviendra inutile et la sensibilité de la réaction permettra de retrouver 0 milligr. 0004 de fluor.

2° — Le *chlorure de baryum* donne un précipité de fluosilicate de baryum : $SiFl^4$, $BaFl^2$ cristallisant sous forme de rhomboèdres aigus et de prismes hexagonaux, mais on obtient le plus souvent des cristaux arborisés assez peu nets.

18. — IODE

1°— Les sels solubles de *thallium*, d'*argent* et de *plomb* donnent des précipités d'iodures insolubles, mais la ressemblance de forme de ces iodures avec les bromures correspondants rend très difficile, sinon impossible, la distinction du brome et de l'iode.

2°— L'*azotate* ou le *chlorure de palladium* donnent un précipité floconneux, noir brunâtre, d'iodure palladeux : PdI^4.

Fig. 18. — Iodoplatinate de potassium.

L'addition d'*ammoniaque* transforme le précipité en iodure de palladammonium : PdI^2, $2AzH^4$ qui est jaune.

3°— Les *sulfates de platine* et de *potassium* donnent des octaèdres, couleur graphite, d'iodoplatinate de potassium : PtI^2, $2KI$. *Fig.* 18). L'iodure doit être en excès, la réaction est alors caractéristique : les cristaux se groupent surtout au bord de la goutte et il faut un faible grossissement pour les apercevoir. Ce composé se produit avec plus de rapidité que le bromo et le chloroplatinate correspondant.

4°— Le *chlorure mercurique* donne un précipité rouge d'iodure mercurique : HgI^2. Ce précipité, qui est rouge, paraît noir à la lumière transmise. On peut y distinguer des tables ou des octaèdres quadratiques.

5°— De toutes les réactions, la plus sensible et la plus caractéristique est la *coloration bleue* que prend un grain d'*amidon*

en présence d'iode libre. La coloration est si sensible qu'en présence de solutions d'iodure quelque peu concentrées, elle passe au bleu noir ; dans les solutions très diluées, on obtient une teinte bleu gris.

Pour mettre l'iode en liberté, on emploie l'*azotite de potassium* comme nous l'avons indiqué pour le brome. Un excès d'acide sulfurique donne une coloration rouge.

Si l'iodure contient un bromure, la teinte communiquée par celui-ci est absolument masquée ; on la met en évidence en détruisant la coloration bleue de l'iodure d'amidon, par l'*acide chlorhydrique* et le *chlorate de potasse*. La coloration jaune signalée à propos du brome apparaît alors (voir Brome).

19. — LITHIUM

1° — Le *phosphate de sodium* provoque, sous l'influence d'une élévation de température, la précipitation du lithium à l'état de phosphate trilithique : Li^3PO^4, 1/2 H^2O. Ce dernier cristallise sous forme de petits bâtonnets arrondis, de petits losanges et d'étoiles à 4 ou 5 branches, le tout très caractéristique.

2° — Le *carbonate d'ammonium* (H. Behrens — *Mikr. Meth.* p. 26) donne des aiguilles prismatiques de carbonate de lithium : Li^2CO^3, ressemblant fort au sulfate d'ammoniaque, mais ne se dissolvant pas dans l'eau comme ce dernier. La réaction n'est pas toujours très satisfaisante, elle exige une assez grande concentration du sel de lithium.

3° — L'introduction d'une parcelle de *fluorure d'ammonium* dans la solution d'un sel de lithium provoque la précipitation du lithium à l'état de fluorure : LiFl, cristallisant soit en cubes, soit en rosettes rectangulaires, en présence d'un excès de fluorure alcalin. La réaction ne se produit qu'après quelques minutes et les cristaux ne sont pas toujours très nets.

Le *fluorure de potassium* donne des cristaux cubiques et de petits prismes isolés. Le *fluorure de sodium* donne des prismes hexagonaux.

20. — MAGNÉSIUM

1° — La précipitation sous forme de *phosphate ammoniaco-magnésien* donne une méthode facile pour caractériser le magnésium. H. Behrens (*Mikr. Meth.*, p. 21 ; *Ann. de l'Ec. Polyt. de Delft*, t. I, p. 197-198) recommande d'opérer de la manière suivante : On introduit dans la liqueur à examiner, doucement chauffée, et préalablement additionnée d'un excès de *chlorure ammonique* et d'un excès d'*ammoniaque*, un granulé de *sel de*

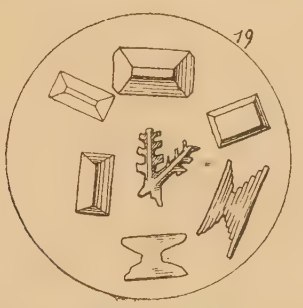

Fig. 19. — Phosphate ammoniaco-magnésien.

phosphore (phosphate double de soude et d'ammoniaque). Il se forme des cristallites en forme d'$\times$ et des cristaux hémimorphes dérivés du système orthorhombique, caractéristiques et ressemblant à des auges de maçons renversées. (*Fig.* 19).

L'élévation de température proposée par Streng est très favorable à la formation de gros cristaux, mais cela n'est pas absolument nécessaire, surtout si l'on emploie comme réactif du *phosphate de sodium* en solution.

L'addition d'ammoniaque en excès a l'avantage de précipiter le fer, le manganèse, le nickel et le cobalt à l'état d'oxydes ; sans cela, il pourrait se former des sels correspondants à ces métaux et isomorphes du phosphate ammoniaco-magnésien.

2°— Le *pyroantimoniate acide de potassium* (réactif de Frémy), en solution aqueuse donne naissance à des tables hexagonales brillantes, et parfois à des globulites ou à des fleurettes à 4 ou 5

pétales, de pyroantimoniate de magnésium : $MgH^2Sb^2O^7$, $9H^2O$. Le sodium et le calcium sont précipités d'une façon analogue.

21 — MANGANÈSE

1°— En présence de *sels de manganèse*, le *phosphate de sodium* et l'*ammoniaque* donnent du phosphate ammoniaco-manganeux : $MnAzH^4PO^4$, $6H^2O$ insoluble dans les liqueurs ammoniacales. On obtient ainsi des cristaux hémimorphes analogues à ceux du phosphate ammoniaco-magnésien, mais se colorant en brun tout en conservant leur forme première, par l'addition d'*eau oxygénée* en solution alcaline de *potasse*, ce que ne font pas

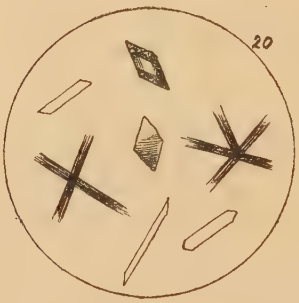

Fig. 20. — Oxalate manganeux ammoniacal.

ceux du sel double magnésien. On ne doit ajouter l'ammoniaque qu'après l'introduction du phosphate de soude et d'ammoniaque (sel de phosphore), sans cela il se produirait un précipité amorphe d'oxyde de manganèse plus ou moins coloré en brun ; le sel ammoniac retarde cette précipitation. On opère souvent à chaud.

2°— L'*acide oxalique* donne dans les solutions faiblement acides des sels de manganèse, des cristaux prismatiques allongés d'oxalate de manganèse MnC^2O^4,$3H^2O$. Ces cristaux sont soudés entre eux et forment des baguettes incolores groupées en étoiles. (*Fig.* 20). L'ammoniaque a une heureuse influence sur cette cristallisation, qu'entrave une trop grande quantité de sels

de zinc, de nickel et de cobalt, ainsi que les acides forts et les sels alcalins en excès ; d'autre part, faire attention que l'acide oxalique seul cristallise d'une façon identique.

3°— On sépare le zinc et le nickel en additionnant d'eau oxygénée la solution alcaline ; le cobalt se sépare par l'ébullition de la solution en présence d'acide azotique et de chlorate de potasse ; par évaporation on obtient du peroxyde de manganèse.

22. — MERCURE

A. — Sels mercureux.

1°— Les protosels de mercure donnent avec l'*acide chlorhydrique* un précipité de chlorure mercureux : Hg^2Cl^2, amorphe ; celui-ci est si ténu, qu'il faut un grossissement de 600 diamètres pour l'observer. On le caractérise en l'additionnant d'ammoniaque qui le transforme en mercure métallique noir. Il sera préférable d'opérer à la lumière réfléchie.

2°— Le *bichromate de potassium* donne dans les solutions azotiques un précipité de chromate mercureux : Hg^2CrO^4, rouge feu semé de cristaux rouges en forme de croix.

B. — Sels mercuriques.

1°— L'*iodure de potassium* donne avec les sels mercuriques un précipité rouge d'iodure mercurique : HgI^2 formé de tables carrées et d'octaèdres quadratiques, très soluble dans l'un quelconque des réactifs, mais reprécipitable par le *sulfate de cuivre* en tables et en octaèdres quadratiques, si le réactif dissolvant n'a pas été employé en excès trop considérable. Les cristaux sont vus noirs à la lumière transmise.

2°— L'addition de *sulfocyanure d'ammonium* et d'*azotate de cobalt* donne de magnifiques cristaux bleus rhombiques de sulfocyanure cobalto-mercurique, solubles dans l'eau chaude et les acides forts.

Le zinc et le cadmium donnent une couleur bleu-pâle aux cristaux, et il est nécessaire d'opérer en l'absence du plomb ou du bismuth.

3°— Le *chlorure stanneux* précipite, comme l'on sait, le chlorure mercurique à l'état de calomel ; le précipité étant très ténu, la réaction n'est pas très recommandable quoique très sensible.

23. — PHOSPHORE

1° — Les *phosphates solubles* (les phosphates insolubles sont fondus avec des alcalis) traités à chaud par du *sulfate de magnésium* et du *chlorure d'ammonium*, donnent un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien : $MgAzH^4PO^4,6H^2O$ (*fig.* 21).

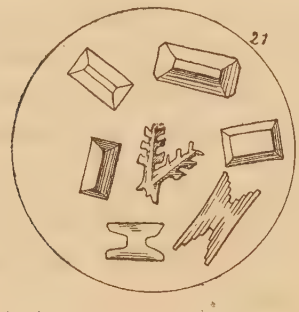

Fig. 21. — Phosphate ammoniaco-magnésien.

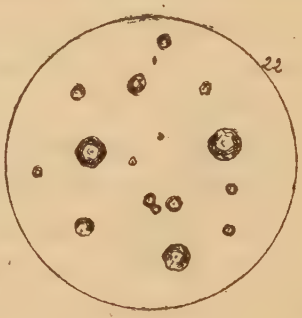

Fig. 22.— Phosphomolybdate d'ammoniaque.

Il faut opérer en solution alcaline, dissoudre le sulfate de magnésium et le chlorure d'ammonium dans une goutte d'eau que l'on place à côté de la goutte contenant la solution de phosphate, on mélange le tout et on chauffe (voir Azote et Magnésium).

2° — Pour la recherche des phosphates en liqueur acide, on fait usage du *molybdate d'ammoniaque* dissous dans de l'*acide azotique* étendu. L'addition de ce réactif à la solution phosphorique donne un précipité jaune très dense, de phosphomolybdate d'ammoniaque : $P^2O^5,24MoO^3 3(AzH^4)^2O,3H^2O$, qui se présente sous forme de cubes, d'octaèdres et de dodécaèdres rhomboïdaux très arrondis (*fig.* 22). Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque.

On a avantage à opérer à chaud. Il faut s'assurer, avant d'opérer, de l'absence de l'acide arsénique et de la silice, qui peuvent produire des précipités d'arsénio ou de silico-molybdate semblables.

24. — PLOMB

1°—L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures solubles* donnent, avec les sels de plomb, un précipité toujours cristallin de chlorure de plomb : $PbCl^2$, formé d'aiguilles, de grandes baguettes et de lamelles rhombiques plates, se groupant souvent en ×. Elles sont solubles dans l'eau chaude et recristallisent par refroidissement lent en cristaux très nets. La présence du chlorure de potassium favorise la cristallisation en agrégats filiformes, groupés en ×.

2° — L'*acide sulfurique* et les *sulfates solubles* donnent un précipité blanc amorphe de sulfate de plomb : $PbSO^4$. On peut faire cristalliser ce précipité en le reprenant par l'acide azotique (H. Behrens), ou l'acide sulfurique (H. Behrens), ou l'acide chlorhydrique (Bourgeois) et évaporant lentement. On obtient ainsi des tables hexagonales et des rhombes aigus dont les arêtes sont souvent concaves, des prismes raccourcis, dont les extrémités sont coupées et donnent des tables hexagonales.

3°— L'*iodure de potassium* provoque le dépôt d'une poudre jaune cristalline d'iodure de plomb PbI^2. Ce dernier sel cristallise de sa solution dans l'eau bouillante légèrement acétique en petites lamelles hexagonales jaune citron (*fig.* 23). Cette réaction est très caractéristique ; l'iodure de plomb se sépare à froid en lamelles hexagonales, souvent frangées et de dimensions très variables, solubles dans l'eau chaude et recristallisant à froid.

4°— Le *carbonate d'ammonium*, le *carbonate de sodium* et le *bicarbonate de sodium* donnent un précipité de carbonate de plomb, cristallisé en aiguilles orthorhombiques et en baguettes

ramifiées ; l'apparence de ces cristaux rappelle celle des carbonates alcalino-terreux.

5°— L'*azotate de cuivre* et l'*azotate de potassium* donnent un azotate triple en cubes à contours nettement accentués, paraissant noirs et dont la composition est : $2KAzO^3,Pb(AzO^3)^2,Cu(AzO)^2$ (*Ann. de l'Ec. Polyt. de Delft*, t. VI, p. 205).

Fig. 23. — Iodure de plomb.

Fig. 24. — Chromate de plomb.

6°— Le *dichromate de potassium* donne un précipité jaune amorphe de chromate peu caractéristique, mais en reprenant, par un excès d'acide azotique étendu et bouillant et sous l'influence d'une élévation de température, ce précipité jaune amorphe, il se sépare par refroidissement lent, de beaux prismes clinorhombiques jaune orangé bien définis, offrant les faces m, e^1, g^1, de la *Crocoïse* naturelle (Bourgeois) (*fig.* 24).

L'addition de potasse caustique à la solution de chromate dissout partiellement celui-ci en donnant un chromate neutre : $PbCrO^4$, PbO sous forme de bâtonnets rouge orange et de sphéroïdes (Lachaud et Lepierre. — *Bull. Soc. Chim.* 1891, 3e série, t. VI, p. 230).

7° — On peut aussi précipiter le plomb sous forme d'*oxalate*, mais c'est là une réaction peu caractéristique, il en est de même du *bromure*.

25. — POTASSIUM

1° — Le *chlorure de platine en solution chlorhydrique* donne, avec les sels de potassium une des plus belles réactions microchimiques. Il se forme un chloroplatinate de potassium: $PtCl^4$, 2 KCl, cristallisant en magnifiques octaèdres, jaune citron (*Fig.* 25), groupés souvent par 3 ou 4, affectant la forme de feuilles de trèfle.

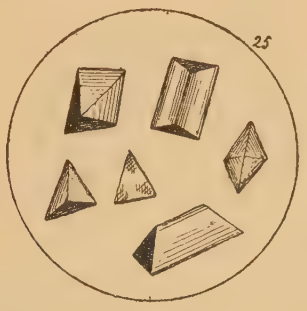

Fig. 25. — Chloroplatinate de potassium.

Les cristaux sont d'autant plus beaux que l'évaporation a été plus lente. Il est bon de ne pas opérer en liqueur trop concentrée, car alors la précipitation se produit instantanément sous forme d'un trouble cristallin jaune; si celle-ci contenait de l'acide sulfurique libre, on neutraliserait par addition d'acétate de sodium ou de magnésium. La réaction n'est décisive qu'à la condition qu'il n'y ait pas de sels d'ammonium, de rubidium et de césium.

2°— L'*acide phosphomolybdique*, en excès dans les *solutions acidifiées par l'acide azotique ou chlorhydrique*, donne un précipité jaune de phosphomolybdate de potassium : P^2O^5, 24 MoO^3, $3K^2O$, $3H^2O$, cristallisé en très petits octaèdres et dodécaèdres rhomboïdaux très réfringents qui s'amoncellent particulièrement aux bords de la goutte (voir Phosphore).

Cette réaction, bien que douée d'une sensibilité un peu supérieure à la précédente, est cependant moins recommandable :

l'acide phosphomolybdique seul dépose en effet, par simple évaporation, des octaèdres semblables à ceux que donne le phosphomolybdate et produit avec les sels de césium, rubidium, ammonium et lithium les mêmes phénomènes qu'avec ceux de potassium.

3° — L'addition *d'azotate de bismuth en solution sulfurique* précipite du sulfate bismuthico-potassique : $3K^2SO^4, Bi^2(SO^4)^3$ en cristaux rhomboédriques, étoilés et en lamelles hexagonales (Heintz) (*Fig.* 26).

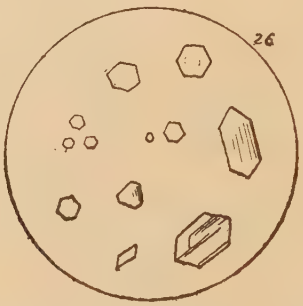

Fig. 26. — Sulfate double de bismuth et de potassium.

4° — L'*hyposulfite double de sodium et de bismuth* et l'*alcool* donnent un hyposulfite double de bismuth et de potassium en belles lamelles hexagonales légèrement jaunes. On peut remplacer le sel double par un mélange d'*hyposulfite de soude* et de *chlorure de bismuth* (Pozzi-Escot).

5° — Citons enfin pour mémoire la précipitation à l'état de *fluosilicate* (Boricky), de *bitartrate*, *de perchlorate*, d'*alun de césium* (Bekrens — *Ann. de l'Ec. Polyt. de Delft*, t. I, p. 194), et de *chlorostannate de potassium*, mais toutes ces dernières réactions ne peuvent être recommandées pour la caractérisation des sels potassiques.

26. — SÉLÉNIUM

1° — M. Streng (*Neues Jahrb. f. Min.* 1886, t. I, p. 51) préconise la réduction de l'acide sélénieux par l'*acide sulfurique*, mais la limite de la sensibilité n'atteint que 0 milligr. 02. Il est de

beaucoup préférable d'opérer la réduction à l'aide de la *poudre de zinc* ou de *magnésium* en *solution acétique*, car alors la limite de la sensibilité atteint 0 milligr 0001. On additionne par exemple de poudre de magnésium la solution faiblement acide, et la réduction terminée, on dissout l'excès de magnésium par l'acide chlorhydrique; il reste des moules de copeaux métalliques (H. Behrens) et des petites sphères rouges, transparentes, d'apparence métallique. Si la teneur en sélénium n'est pas trop faible, on obtient des flocons rouges.

2° — L'*iodure de potassium* donne du tétraiodure de sélénium: SeI^4 en poudre rouge vif. En présence d'un excès de réactif on obtient des bâtonnets et des lamelles rouges orangé ou rouge sang d'un iodure double, que l'eau décompose. Avec les *séléniates*, il est nécessaire de les traiter au préalable à chaud par l'*acide chlorhydrique*.

3° — Il est bon de se souvenir que les séléniates, isomorphes des sulfates jouissent, comme eux, de la propriété de donner des *séléniates insolubles* avec le *plomb*, le *baryum*, etc. Ces séléniates sont cependant solubles dans l'acide azotique.

27. — SILICIUM

1° — La recherche du silicium se fait d'une manière analogue à celle du fluor, on remplace le mélange acide sulfurique-acide silicique, par le mélange *acide sulfurique-acide fluorhydrique*. On distille dans un vase en platine, sans dépasser 140° et on condense les gaz dans une goutte d'une solution d'*acétate d'ammonium*. On peut aussi, simplement, dissoudre la substance dans le *fluorure d'ammonium* additionné d'*acide chlorhydrique*.

Dans les deux cas, la solution est additionnée de *chlorure de sodium* qui précipite du *fluosilicate de sodium* cristallisé sous forme de prismes à six faces, de lamelles ou d'étoiles hexagonales, à contours très nets et d'une couleur rose pâle.

2° — Pour beaucoup de silicates facilement attaquables, il suffit

de chauffer avec précaution l'échantillon avec de l'*acide chlorhydrique* et du *fluorure d'ammonium*, après quoi l'on peut procéder à la précipitation dans la solution fluorhydrique même à l'aide du *chlorure de sodium* (Behrens).

Si le silicate contient du *potassium*, une partie du silicium se séparera à l'état de *fluosilicate de potassium* avant l'addition du sel de sodium. Le fluosilicate de potassium se dépose sous forme de cubes, octaèdres, cubo-octaèdres, très petits. On se souviendra que le titane, le zirconium, l'étain et le bore donnent avec le sodium, des sels analogues au fluosilicate de sodium.

3°— On peut aussi caractériser le silicium sous forme de *silicomolybdate de rubidium*. Pour cela, on désagrège la matière silifère par fusion avec du *carbonate de soude*, on traite ensuite par l'*eau*, on additionne cette dissolution de *molybdate d'ammoniaque* et *d'acide azotique* en excès et on chauffe. Dans ces conditions, le phosphore et l'arsenic se précipitent, s'ils existent en solution.

La liqueur refroidie est additionnée de *chlorure de rubidium* et il se précipite du *silicomolybdate de rubidium* en petits cristaux jaune pâle. Il est bon d'opérer sur une lame de platine, l'acide azotique attaquant le verre.

4°— Si l'on veut mettre en évidence la présence de *silicates attaquables aux acides*, sur une lame mince préparée pour les observations microscopiques, on traite la lame par *l'acide chlorhydrique*, on la lave et on l'arrose de *vert malachite*, de *fuschine* ou de *violet de Paris*. La silice provenant de l'attaque du silicate conserve seule la teinte. Ce procédé est peu sensible et n'a aucune valeur pour la silice en gelée.

28. — SODIUM

1° — L'*acétate d'uranium* en solution acétique concentrée (Streng. — *Ber. d. oberhess. Ges. f. Nat. u. Heilk.*, t. XXII, p. 258) donne dans les solutions sodiques pas trop diluées un précipité d'acétate double d'uranyle et de sodium :

$$UO^2 (C^2H^3O^2)^2, Na\ C^2H^3O^2$$

cristallisant nettement en tétraèdres réguliers d'un jaune verdâtre.

On doit se débarrasser des acides forts, du chlorure platinique (Streng), et on doit, autant que possible, employer un réactif n'ayant séjourné que peu de temps dans un vase de verre, de sorte qu'il sera toujours bon d'essayer le réactif à blanc avant son emploi et de le conserver en cristaux, car sa solution dans un flacon de verre se charge en quelques jours d'une quantité d'alcali suffisante pour fournir la réaction caractéristique du sodium (L. Bourgeois). Il faut éviter l'emploi d'acétate d'ammonium à cause de l'action néfaste produite sur la réaction par les sels ammoniacaux.

On peut ainsi déceler 0 milligr. 0008 de sodium.

2°— Si dans la goutte soumise à l'essai précédent se trouvent des bases de la série magnésienne : magnésium, fer, nickel, cobalt, glucinium, zinc, cadmium, cuivre, il se précipite un acétate triple d'uranyle, de sodium et de l'une des bases de la série magnésienne :

$$3UO^2(C^2H^3O^2)^2,\ M^2(C^2H^3O^2)^2,\ Na\ C^2H^3O^2,\ 9H^2O$$

cristallisé en rhomboèdres basés jaune verdâtre pâle, offrant souvent des facettes secondaires, qui lui donnent l'apparence d'un icosaèdre régulier. Le même précipité s'obtient en employant comme réactif l'*acétate d'uranyle et de magnésium*.

On peut retrouver ainsi jusqu'à 0 milligr. 0004 de sodium.

3°— Dans les solutions assez concentrées, un grain de *fluosilicate d'ammonium* donne du fluosilicate du sodium cristallisé en rosettes hexagonales élégantes.

Les individus un peu gros sont nettement teintés de rose. (Fig. 27).

On peut aussi se servir du *fluosilicate de sodium*, conseillé par Boricky. Il est obtenu par addition d'acide fluosilicique dans les solutions à examiner.

Dans les deux cas, la limite de la réaction atteint 0millig.00016 de sodium.

4° — Le *sous-nitrate de bismuth* en *solution azotique*, additionné de quelques gouttes d'*acide sulfurique* et d'une trace de *glycérine* est un très bon réactif du sodium.

On place sur le porte-objet une goutte de réactif et on y fait

Fig. 27. — Fluosilicate de sodium.

tomber, à l'aide d'un fil de platine, un petit fragment de la matière d'essai. Au bout de quelques minutes, on porte à 50-60°, et deux minutes après, on peut observer les cristaux bacillaires incolores de sulfate double de sodium et de bismuth :

$$3\,Na^2\,SO^4,\ 2\,Bi^2\,(SO^4)^3.$$

S'il y a un sel potassique, celui-ci se dépose beaucoup plus lentement en tablettes hexagonales incolores. La limite de la réaction serait de 0 milligr.00004 de sodium et 0 milligr. 0002 de potassium. L'ammonium se comporte comme le potassium.

5° — Enfin, on peut, comme le conseille Haushofer, faire usage du *pyro-antimoniate acide de potassium* (réactif de Frémy) qui donne les octaèdres quadratiques et des prismes bi-pyramidés de pyroantimoniate acide de sodium. La réaction est lente et douteuse ; il faut une grande dilution et une évaporation spontanée, et il faut encore que la solution ne renferme que des métaux alcalins.

29. — SOUFRE.

1° — On transforme les *sulfures en sulfates alcalins solubles* par fusion avec de l'*azotate de potassium* et du *carbonate de soude*; les *sulfates insolubles* seront transformés en *solubles* par fusion avec du *carbonate de sodium seul*. On épuise par l'eau la masse fondue, on acidule avec de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique et on traite par le *chlorure de calcium* (Voir Calcium).

Il se précipite du sulfate de calcium : SO^4Ca, $2H^2O$ cristallisant en lamelles clinorhombiques souvent maclées en fer de lance ou en ✕. (Fig. 28) (Voir Calcium).

Fig. 28.— Sulfate de calcium.

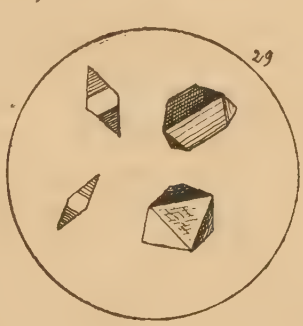

Fig. 29. — Alun de césium.

La limite de la réaction est de 0 milligr. 0002. La présence d'une quantité notable de sels alcalins, de chlorure de chrome, de fer ou d'aluminium nuit à la réaction. Ces trois derniers métaux peuvent d'ailleurs être éliminés par une ébullition de quelques instants après addition d'*acétate de sodium* ou *d'ammonium*.

2° — Le mélange de *chlorure de césium et de chlorure d'ammonium* donne, dans les solutions de sulfates, de l'alun de césium : Cs^2SO^4, $Al^2(SO^4)^3$, $24\,H^2O$ cristallisé en octaèdres gris ou incolores (Fig. 29) (Voir Aluminium).

Cette réaction présente sur la précédente l'avantage de ne pas être influencée par les sels alcalins et de fournir des cristaux plus gros; en outre, elle se prête à une application directe en

présence du chrome, de l'aluminium ou du fer ; elle permet de retrouver 0 milligr. 00012 de soufre.

3° — On peut encore précipiter les sulfates par les *sels de plomb solubles* : la limite de la réaction instantanée correspond à une dilution de $\frac{1}{40.000}$ (Voir Plomb) mais est un peu lente et exige une grande attention. Au cas de solutions encore plus diluées, on pourrait faire usage des *sels de baryum* ou de *strontium*. On peut opérer en liqueurs très acides.

30. — STRONTIUM

1° — L'*acide oxalique* précipite les solutions strontiques légèrement acides.

L'oxalate de strontium : C^2O^4Sr,H^2O qui se précipite cristallise en octaèdres quadratiques ou en prismes clinorhombiques. La

Fig. 30. — Oxalate de strontium.

première de ces formes s'observe surtout à froid et la seconde à chaud. (*Fig.* 30). Les chlorures de fer, d'aluminium, de chrome ralentissent la réaction.

Si la solution strontique contient, en outre, du baryum et du calcium, métaux précipitables par l'acide oxalique et qu'on additionne de *chlorure stannique*, il se forme des oxalates doubles et le premier qui se précipite est généralement le sel strontiano-stannique qui cristallise en octaèdres incolores.

2° — L'*acide sulfurique* précipite du sulfate de strontium cristallisant à chaud (H. Behrens, *loc. cit.*, p. 26 et *Ann. de l'Ec. Polyt. de Delft*, t. I, p. 97) en petits cristallites dont la caractérisation est très difficile. Mais ce sulfate, étant dissous dans l'acide sulfurique bouillant, donne naissance par refroidissement à de petits prismes et à des lamelles orthorhombiques groupés en forme de croix ou de rosettes. (*Fig.* 31).

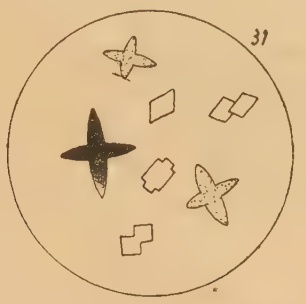

Fig. 31. — Sulfate de strontium.

La réaction est très sensible et caractéristique pour le strontium, même quand la solution contient égale proportion de sels de baryum et de strontium. Le sulfate de strontium est facilement dissous par l'acide chlorhydrique bouillant ; il cristallise alors en carrés et en rectangles, et ces cristaux sont très différents des cristaux de gypse fournis dans les mêmes conditions par le sulfate de calcium. Le sulfate de baryum ne serait que très faiblement dissous par l'acide chlorhydrique.

3° — Le *chromate neutre* et même le *bichromate de potassium*, en présence d'*acétate de sodium*, précipitent le strontium à l'état de chromate jaune : CrO^4Sr. La réaction est accélérée par une élévation de température, elle est retardée par l'acidité de la liqueur.

Le chromate de strontium se présente sous forme de globules jaune pâle, plus ou moins volumineux, caractéristiques en l'absence du zinc. Le chromate de baryum se précipitant beaucoup plus rapidement à froid peut être éliminé.

4° — L'*émétique* donne, avec le strontium, un tartrate double

d'antimonyle et de strontium : $(C^4H^4O^6SbO)^2Sr, 2H^2O$, cristallisant en lamelles orthorhombiques et en tables hexagonales, peu réfringentes, groupées surtout sur les bords de la goutte.

Le réactif sera ajouté à la solution chaude du sel de strontium et l'on attendra quelques minutes.

5° — Le *bicarbonate de sodium* donne dans les solutions strontianiques des globulites fibreux rayonnés, polarisant fortement la lumière, d'autant mieux formés qu'ils ont été obtenus en solution plus chaude et plus étendue.

Dans les mélanges de sels de baryum, strontium, calcium, magnésium, la forme du carbonate de strontium est prédominante ; toutefois la réaction n'est pas recommandable.

6° — Le *sel de Seignette* (tartrate double de potassium et de sodium) précipite du tartrate de strontium généralement amorphe.

31. — ZINC.

1° — Le *ferricyanure de potassium* donne du ferricyanure de zinc, amorphe jaune pâle. Si l'on opère en solutions très diluées, on obtient de très petites lamelles carrées jaunes. Les sels de cadmium sont précipités de même.

2° — L'*acide oxalique* précipite les solutions zinciques, même fortement acides ; l'oxalate de zinc hydraté : $C^2O^4Zn, 2H^2O$ qui se précipite est en petits cristaux prismatiques à angles souvent arrondis. Si on précipite par un *oxalate alcalin* et qu'on dissolve par l'ammoniaque, on obtient de magnifiques rosettes touffues et frisées.

Les sels de magnésium et de cadmium entravent cette réaction ;

3°— Le *bicarbonate de sodium* donne des cristaux tétraédriques incolores de carbonate sodico-zincique : $8ZnCO^3, 3Na^2CO^3, 8H^2O$, qui adhèrent fortement au verre et réfractent fortement la lumière.

Une solution acide zincico-cadmique, traitée par le *Carbonate de*

sodium, précipite le cadmium sous forme de globules et le zinc se sépare ensuite sous forme de rosettes ou légers flocons qu'un excès de carbonate alcalin transforme lentement en tétraèdres (Behrens).

4°— Le *sulfocyanure de mercure* et le *sulfocyanure d'ammonium* en excès donnent un sulfocyanure zincico-mercurique : $(CyS)^2Zn,(CyS)^2Hg$ cristallisé en prismes rectangulaires allongés. Si la solution est concentrée, on observe des précipités cristallins, fourchus et dendritiques, souvent disposés en panaches.

5°— On peut employer également le *phosphate de soude*, le *chromate de potassium*, etc.

CHAPITRE III

Analyse Microchimique des principaux Médicaments Minéraux

Ce troisième chapitre n'est autre que l'application aux principaux médicaments minéraux, de la méthode d'analyse exposée au premier chapitre, et des réactions microchimiques exposées au second chapitre. Les corps simples, métalloïdes ou métaux, sont encore là, comme au second chapitre, disposés suivant un ordre alphabétique, et la méthode d'analyse a été appliquée aux principaux des médicaments minéraux dans lesquels ces corps simples entrent comme bases.

J'ai déjà dit, dans le cours de l'introduction de ce travail, comment j'entendais employer le microscope à l'essai des médicaments chimiques. On verra, en effet, dans ce troisième chapitre, qu'après l'énumération aussi complète que possible des principales impuretés ou falsifications d'un médicament minéral, l'essai de ce médicament se compose d'abord de la vérification au microscope de sa forme cristalline et de celles de ses principales adultérations, puis de réactions microchimiques permettant de caractériser le médicament minéral lui-même et de rechercher ensuite les principales impuretés ou falsifications pouvant l'accompagner.

On remarquera que, dans ce dernier chapitre, comme dans le second, j'ai adopté comme classification l'énumération des corps simples suivant un ordre alphabétique. Il ne m'était pas possible, en effet, de répartir les corps simples ou composés,

suivant leur fonction chimique, dans un ouvrage destiné à être consulté à la manière d'un dictionnaire.

ALUMINIUM

Sulfate d'aluminium et de potassium

$SO^4K^2, (SO^4)^3Al^2 + 24\ H^2O$

(*Alun ou alun de potasse*)

Principales impuretés ou falsifications

Alun d'ammonium, alun de sodium, chaux, fer, zinc.

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Alun de potasse pur : Sel incolore cristallisé en cubes ou en octaèdres.

b. — *Réactions microchimiques.*

Faire une solution dans l'eau distillée du produit à essayer et y caractériser d'abord les éléments du sel pur : *sulfate* (29 p. 63), *aluminium* (1 p. 28) et *potassium* (25 p. 57).

Puis rechercher successivement dans cette solution les autres éléments possibles : *ammonium* (5 p. 33), *sodium* (28 p. 60), *chaux* (10 p. 39), *fer* (16 p. 47) et *zinc* (31 p. 66).

ANTIMOINE

Kermès

C'est un mélange en proportions variables de sulfure d'antimoine (Sb^2S^3) hydraté et d'antimonite de sodium, contenant un peu de sulfure de sodium.

Principales impuretés ou falsifications

Soufre doré d'antimoine (Sb^2S^5), *sesquioxyde de fer, brique, ocre.*

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Kermès pur : Poudre amorphe de couleur brune avec reflet violacé.

Impuretés ou falsifications diverses : Poudres amorphes dont la couleur varie du jaune orangé au rouge feu.

b. — *Réactions microchimiques.*

Faire une solution chlorhydrique du produit à essayer et y caractériser d'abord les éléments du médicament pur : le *sulfure* (29 p. 63) reconnaissable au dégagement de gaz hydrogène sulfuré, l'*antimoine* (2 p. 29) et le *sodium* (28 p. 60).

Puis rechercher le *fer* (16 p. 47) dans cette même solution. La *brique* et l'*ocre* restent indissous.

Épuiser ensuite une partie du kermès à essayer par l'ammoniaque et rechercher dans cette solution ammoniacale le *sulfure* (29p.63) et l'*antimoine* (2 p. 29), éléments constituants du *soufre doré d'antimoine.*

ARGENT

Azotate d'argent AzO^3Ag

Principales impuretés ou falsifications

Acide azotique, azotate de potassium, cuivre.

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Azotate d'argent pur : Lames rhomboïdales (orthorhombiques) incolores.

Azotate de potassium : Prismes rhomboédriques ou rhomboïdaux à 6 pans, très souvent cannelés, incolores.

b. — Réactions microchimiques :

Faire une solution aqueuse du produit à essayer : elle ne devra pas rougir le tournesol bleu (absence d'*acide azotique*).

Caractériser d'abord dans cette solution les éléments du sel pur : *azotate* (5 p. 33) et *argent* (3 p. 30).

Puis y rechercher les autres éléments possibles : *potassium* (25 p. 57) et *cuivre* (14 p. 45).

ARSENIC

Acide Arsénieux As^2O^3

Principales impuretés ou falsifications

Oxyde d'antimoine, sulfure d'arsenic, sulfates de baryum et de calcium.

Essai

a. — Formes cristallines et couleurs.

Acide arsénieux pur : Vitreux et amorphe, ou bien opaque et cristallisé en octaèdres réguliers ou en prismes orthorhombiques.

Impuretés ou falsifications diverses : sont amorphes ou cristallisées différemment.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une solution aqueuse du produit à essayer pour y caractériser d'abord l'*arsenic* (4 p. 32).

Puis traiter successivement le produit par l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque et l'acide sulfurique bouillant, et rechercher les autres éléments possibles, savoir : dans la solution chlorhydrique l'*antimoine* (2 p. 29) ; dans la solution ammoniacale le *sulfure* (29 p. 63) et l'*arsenic* (4 p. 32) et dans la solution sulfurique le *baryum* (6 p. 35) et le *calcium* (10 p.39). Rechercher enfin les *sulfates* (29 p. 63).

AZOTE

Chlorure d'ammonium AzH^4Cl

(*Chlorhydrate d'ammoniaque ou sel ammoniac*).

Principales impuretés ou falsifications

Sulfates divers, *calcium*, *métaux lourds divers* tels que *cuivre*, *fer*, *plomb*.

Essai

a. — Formes cristallines et couleurs.

Chlorure d'ammonium pur : Cristallise en octaèdres et en cubes, le plus souvent agrégés en longues aiguilles groupées comme des barbes de plume.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une solution aqueuse du produit à essayer : elle doit être neutre aux réactifs colorés.

Caractériser d'abord dans cette solution les éléments du sel pur : *chlorure* (12 p. 42) et *ammonium* (5 p. 33).

Puis y rechercher les autres éléments possibles : *sulfates* (29 p. 63), *calcium* (10 p. 39), cuivre (14 p. 45), fer (16 p. 47) et plomb (24 p. 55).

BISMUTH

Azotate basique de bismuth $AzO^4Bi + H^2O$

(*Sous-nitrate de bismuth*).

Principales impuretés ou falsifications

Antimoine, *arsenic*, *cuivre*, *fer*, *plomb*, *carbonate de bismuth*, *chlorure de bismuth*, *sulfate basique de bismuth*, *phosphate de calcium* (tricalcique), *sulfate de calcium*, *amidon*.

Essai

a. — Formes cristallines et couleurs.

Azotate basique de bismuth pur : Ecailles blanches, nacrées, brillantes et d'aspect cristallin.

Carbonate de bismuth : Blanc, amorphe.

Chlorure et sulfate de bismuth : Blancs, cristallisés.

Phosphate de calcium (tricalcique) : Blanc, amorphe.

Sulfate de calcium : Lamelles blanches clinorhombiques, aciculaires et groupées en étoiles, ou bien lamelles clinorhombiques, aplaties, mâclées en formes d'$\times$ ou de fer de lance.

Amidon : Globules blancs, ovoïdes, sphériques ou polyédriques formés de couches et marqués d'un hile de formes diverses.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une solution chlorhydrique du produit à essayer, s'il y a un *carbonate*, elle fera effervescence (11 p. 42).

Caractériser d'abord dans cette solution les éléments du sel pur : *azotate* (5 p. 33) et *bismuth* (7 p. 36).

Puis y rechercher l'*antimoine* (2 p. 29), l'*arsenic* (4 p. 32), le *cuivre* (14 p. 45), le *fer* (16 p. 47), le *plomb* (24 p. 55), le *phosphate* (23 p. 54) et le *calcium* (10 p. 39).

Faire ensuite une solution azotique pour rechercher le *chlorure* (12 p. 42) et finalement rechercher les *sulfates* (voir Soufre 29 p. 63).

On retrouvera enfin l'*amidon* en triturant le produit à essayer avec de l'eau distillée, filtrant et caractérisant par l'iode (voir Iode 18 p. 49).

BORE

Acide borique BoO^3H^3

Principales impuretés ou falsifications

Acide chlorhydrique, *acide sulfurique*, *chaux*, *soude*, *albumine* (employée pour clarifier les liquides dans lesquels cristallise l'acide borique).

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Acide borique pur : Paillettes nacrées blanches ou incolores, grasses au toucher.

b. — *Réactions microchimiques.*.

Faire une solution aqueuse du produit à essayer dans laquelle on caractérisera d'abord l'*acide borique* (8 p. 37).

Puis on recherchera dans cette solution les autres éléments possibles : *acide chlorhydrique* (12 p. 42), *acide sulfurique* (29 p. 63), *chaux* (10 p. 39) et *soude* (28 p. 60).

En calcinant une parcelle du produit sur une lame de platine, le produit fondu sera noir s'il y avait de l'*albumine*.

CALCIUM

Carbonate de Calcium CO^3Ca

(*Carbonate de chaux précipité*, *craie préparée*)

Principales impuretés ou falsifications

Sels de cuivre, *de fer*, *de magnésium*, etc.

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Carbonate de calcium pur : Poudre blanche, amorphe.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une solution chlorhydrique du produit à essayer. Elle devra faire effervescence, ce qui indiquera le *carbonate* (11 p. 42). Puis, on y caractérisera le *calcium* (10 p. 39).

On recherchera enfin, dans cette solution, les autres éléments possibles : *cuivre* (14 p. 45), *fer* (16 p. 47), et *magnésium* (20 p. 51).

Phosphates de Calcium

Phosphate monocalcique : $(PO^4)^2H^4Ca+2H^2O$.
(*Phosphate acide de calcium*).
Phosphate bicalcique : $PO^4HCa+2H^2O$.
(*Phosphate neutre de calcium*).
Phosphate tricalcique : $(PO^4)^2Ca^3$.
(*Phosphate de calcium basique, phosphate de chaux*).

Principales impuretés ou falsifications

Arséniate de calcium, carbonate de calcium, chlorure de plomb, acide sulfurique.

Essai

a. — Formes cristallines et couleurs :

Phosphate monocalcique: Cristallise en lames nacrées déliquescentes.

Phosphate bicalcique : Poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau.

Phosphate tricalcique : Poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau.

Carbonate de calcium : Poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau.

Chlorure de plomb : Poudre blanche, peu soluble dans l'eau.

b. — *Réactions microchimiques* :

Faire une solution chlorhydrique du produit à essayer : si elle fait effervescence, cela indiquera un *carbonate* (11 p. 42). Caractériser d'abord dans cette solution les éléments du sel pur : *phosphate* (23 p. 54) et *calcium* (10 p. 39).

Puis y rechercher les éléments suivants : *arséniate* (4 p. 32), et *plomb* (24 p. 55).

Epuiser ensuite une parcelle du produit par l'eau distillée, filtrer et rechercher dans la solution les éléments suivants : *chlorure* (12 p. 42), *acide sulfurique* (29 p. 63).

Terminer enfin l'essai en recherchant spécialement les *sulfates* (29 p. 63).

CUIVRE

Sulfate de cuivre $SO^4Cu + 5H^2O$

(*Couperose bleue, vitriol bleu*).

Principales impuretés ou falsifications

Fer.

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Sulfate de cuivre pur : Cristallise en parallélipipèdes obliques d'un très beau bleu.

b. — *Réactions microchimiques.*

Faire une solution aqueuse du produit à essayer dans laquelle on caractérisera d'abord les éléments du sel pur : *sulfate* (29 p. 63) et *cuivre* (14 p. 45).

Puis on recherchera le *fer* (16 p. 47) dans cette solution.

FER

Sulfate de fer $SO^4Fe + 7H^2O$

(*Sulfate ferreux, couperose verte, vitriol vert*).

Principales impuretés ou falsifications

Aluminium, *arsenic*, *cuivre*, *magnésium*, *manganèse*, *zinc*, *sesquioxyde de fer*.

Essai

a. — Formes cristallines et couleurs.

Sulfate de fer pur : Prismes rhomboïdaux obliques de couleur vert clair,

Sesquioxyde de fer : Poudre amorphe dont la teinte ocreuse se communique aux cristaux de sulfate de fer.

Autres impuretés : Leur distinction est difficile dans un produit tel que le sulfate ferreux, qui est ordinairement en gros cristaux à cause de leurs formes cristallines très souvent isomorphes.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une solution aqueuse du produit à essayer dans laquelle on caractérisera d'abord les éléments du sel pur : *sulfate* (29 p 63) et *fer* (16 p. 47).

Puis on recherchera successivement dans cette solution les autres éléments possibles : *aluminium* (1 p.28), *arsenic* (4 p. 32), *cuivre* (14 p. 45), *magnésium* (20 p. 51), *manganèse* (21 p.52) et *zinc* (31 p. 66).

Le *sesquioxyde de fer* restera indissous. On pourra le caractériser en dissolvant ce résidu dans l'acide chlorhydrique et rechercher le *fer* (16 p. 47) dans cette solution.

IODE

Iode. — I

Principales impuretés ou falsifications

Brome, chlore, chlorure de calcium, chlorure de magnésium, bioxyde de manganèse, ardoise, houille, plombagine.

Essai

a. — Formes cristallines et couleurs.

Iode pur : Cristallise en octaèdres aigus orthorhombiques, très aplatis et offrant l'éclat métallique.

Chlorure de calcium : Hydraté, il est cristallisé sous forme de prismes à 6 pans incolores, et anhydre il est blanc et très déliquescent.

Chlorure de magnésium : Prismes clinorhombiques très déliquescents.

Bioxyde de manganèse, ardoise, houille, plombagine : Sont amorphes et de couleur grisâtre ou noire plus ou moins brillante.

b. — Réactions microchimiques.

Traiter une partie du produit à essayer par une solution de potasse caustique, filtrer et caractériser dans cette solution l'*iode* sous forme d'iodure (18 p. 49).

Rechercher ensuite dans cette solution le *brome* (9 p. 38) et le *chlore* (12 p. 42) qui s'y trouveront sous forme de bromure et de chlorure.

Epuiser d'autre part une autre partie du produit à essayer par de l'eau distillée, filtrer et rechercher dans cette solution aqueuse le *brome* (9 p. 38) et le *chlore* (12 p. 42) de nouveau, s'il y a lieu, puis les *chlorures* (12 p. 42), le *calcium* (10 p. 39) et le *magnésium* (20 p. 51).

L'eau distillée laissera indissous un résidu composé de *bioxyde*

de manganèse, ardoise, houille et plombagine. Il suffira de traiter ce résidu par l'acide chlorhydrique et de rechercher le *manganèse* (21 p. 52) dans cette solution.

La *houille* et la *plombagine* pourront ensuite être facilement caractérisées dans le résidu final (voir Carbone 11 p. 42).

LITHIUM

Carbonate de lithium CO^3Li^2

Principales impuretés ou falsifications

Chlorures, sulfates, baryte, chaux, magnésie, soude, etc., *sucre de lait*.

Essai

a. — Forms cristallines et couleurs.

Carbonate de lithium pur : Petits cristaux mal définis.

Sucre de lait : Prismes rhomboïdaux, droits, hémiédriques.

Autres impuretés : Difficiles à caractériser par leurs formes cristallines par suite de leur présence variable et inconstante.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une dissolution azotique du produit à essayer : elle devra faire effervescence, ce qui caractérisera le *carbonate* (11 p. 42). Puis caractériser le *lithium* (19 p. 50) dans cette solution.

Rechercher ensuite dans la même solution azotique les *chlorures* (12 p. 46), les *sulfates* (29 p. 63), la *baryte* (6 p. 35), la *chaux* (10 p. 39), la *magnésie* (20 p. 51) et la *soude* (28 p. 60).

Faire d'autre part une solution aqueuse du produit à essayer dans laquelle on pourra, si on le désire, rechercher et caractériser de nouveau tous les éléments mentionnés ci-dessus, mais qui servira surtout à rechercher le *sucre de lait* ou lactose à l'aide de son action réductrice sur la liqueur de Fehling. De plus, une

parcelle du produit primitif, calcinée sur une lame de platine, laisserait un résidu noir s'il y avait du lactose.

MAGNÉSIUM

Magnésie calcinée MgO

Principales impuretés ou falsifications

Carbonates, alumine, chaux, fer, silice.

Essai

a. — Formes cristallines et couleurs.

Magnésie calcinée pure : Poudre blanche amorphe.

Silice : Prismes hexagonaux striés perpendiculairement aux arêtes, que la calcination nécessaire à la préparation de la magnésie peut transformer, suivant la température atteinte, en poudre blanche amorphe.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une solution chlorhydrique du produit à essayer : il y aura effervescence en présence des *carbonates* (11 p. 42). Caractériser dans cette solution la *magnésie* (20 p. 51).

Rechercher ensuite dans la même solution les autres éléments possibles : *alumine* (1 p. 28), *chaux* (10 p. 39), et *fer* (16 p. 47).

La *silice* restera comme résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, et il sera facile de la caractériser (27 p. 59)

Sulfate de Magnésium

$SO^4Mg + 7H^2O$

(*Sel d'Epsom. — Sel de Sedlitz*)

Principales impuretés et falsifications

Fer, chaux, chlorure de magnésium, sulfate de sodium.

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Sulfate de magnésium pur : Prismes rhomboïdaux droits incolores, transparents.

Chlorure de magnésium : Prismes clinorhombiques transparents très déliquescents.

Sulfate de sodium : Prismes transparents rhomboïdaux obliques, à 4 pans, terminés par des sommets dièdres.

b. — *Réactions microchimiques.*

Faire une solution aqueuse du produit à essayer dans laquelle on caractérisera d'abord les éléments du sel pur : *Sulfate* (29 p. 63) et *magnésium* (20 p. 51).

Puis on recherchera dans cette même solution les autres éléments possibles : *Fer* (16 p. 47), *chaux* (10 p. 39), *chlorure* (12 p. 42) et *sodium* (28 p. 60).

MANGANÈSE

Carbonate de manganèse CO^3Mn

Principales impuretés ou falsifications

Chaux, fer, zinc.

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Carbonate de manganèse pur : Composé amorphe d'un blanc rosé.

b. — *Réactions microchimiques.*

Faire une solution chlorhydrique du produit à essayer : elle devra faire effervescence, ce qui caractérisera le carbonate

(11 p. 42). Puis caractériser le manganèse (21 p. 52) dans cette solution.

Rechercher ensuite dans la même solution les autres éléments possibles : *chaux* (10 p. 39), *fer* (16 p. 47) et *zinc* (31 p. 66).

MERCURE

Chlorure mercureux Hg^2Cl^2

(*Protochlorure de mercure, calomel à la vapeur, mercure doux*).

Principales impuretés ou falsifications

Sulfate de baryum, chlorure mercurique, sels calcaires.

Essai

a. — Formes cristallines et couleurs.

Chlorure mercureux pur : Cristallise en prismes à 4 pans, demi-translucides et donne une poudre blanche très fine, cristalline.

Sulfate de baryum : Cristaux blancs, opaques, du système orthorhombique.

Chlorure mercurique : Cristallise en octaèdres à base rectangle ou en prismes rhomboïdaux droits, blancs, transparents.

b. — Réactions microchimiques.

La caractérisation du *calomel à la vapeur* à l'aide de réactions microchimiques se fait de deux façons différentes : On peut en effet utiliser de suite deux réactions indiquées pour les sels mercureux (voir Mercure 22 p. 53), mais on peut aussi opérer de la façon suivante à cause de la présence possible du chlorure mercurique :

Épuiser le produit à essayer par l'eau distillée, filtrer et rechercher dans la solution le *chlorure mercurique* (voir *Chlore* 12 p. 42 et *Mercure* sels mercuriques 22 p. 53) et les *sels calcaires* (voir *Calcium* 10 p. 39).

Caractériser ensuite dans le résidu le *calomel* lui-même (voir *Chlore* (12 p. 42) et *sels mercureux*, (Mercure) 22 p. 53).

Puis calciner le résidu pour volatiliser le calomel, le traiter par l'acide sulfurique et rechercher dans cette solution sulfurique le *sulfate* (29 p. 63), le *baryum* (6 p. 35) et le *calcium* (10 p. 39).

Chlorure mercurique $HgCl^2$

(*Bichlorure de mercure, sublimé corrosif*).

Principales impuretés ou falsifications

Chlorure mercureux (*calomel à la vapeur*).

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Chlorure mercurique pur : Cristallise en octaèdres à base rectangle ou en prismes rhomboïdaux droits, blancs, transparents.

Chlorure mercureux : Cristallise en prismes à 4 pans, demi-translucides et donne une poudre blanche très fine, cristalline.

b. — *Réactions microchimiques.*

Épuiser le produit à essayer par l'eau distillée, filtrer et caractériser dans la solution les éléments du sel pur : *Chlorure* (12 p. 42), *sel mercurique* (Mercure 22 p. 53).

Ce résidu, totalement insoluble dans l'éther, sera examiné pour la recherche du *chlorure* (12 p. 42) et du *sel mercureux* (Mercure 22 p. 53).

Iodure mercureux Hg^2I^2

(*Protoiodure de mercure*).

Principales impuretés ou falsifications

Iodure mercurique (*Biiodure de mercure*).

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Iodure mercureux pur : Préparé selon le Codex, c'est une poudre amorphe d'un vert jaunâtre.

Peut aussi être obtenu par divers procédés en cristaux lamelleux jaune orangé du système tétragonal, ou en petits prismes jaunes, transparents.

Iodure mercurique : Préparé selon le Codex, c'est une poudre amorphe d'un rouge vif. C'est, du reste, le même produit qui pourrait provenir de la préparation non complètement terminée de l'iodure mercureux lui-même.

Peut aussi être obtenu par divers procédés en cristaux rouges octaédriques aigus à base carrée, ou en prismes jaunes rhomboïdaux droits.

b. — *Réactions microchimiques* :

Epuiser le produit à essayer par l'alcool bouillant, et caractériser : d'une part dans le résidu l'*iodure mercureux* (voir Iode, 18 p. 49) et Mercure (sels mercureux) 22 p. 53) ; d'autre part évaporer la solution alcoolique et, si elle laisse un résidu, caractériser dans ce résidu l'*iodure mercurique* (voir Iode 18 p. 49 et Mercure (sels mercuriques, 22 p. 53).

Iodure mercurique HgI^2

(*Biiodure de mercure, deutoiodure de mercure*)

Principales impuretés ou falsifications

Est rarement falsifié.

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs* :

Préparé selon le Codex, c'est une poudre amorphe d'un rouge vif. Peut aussi être obtenu par divers procédés en cristaux rou-

ges octaédriques aigus à base carrée, ou en prismes jaunes rhomboïdaux droits.

b. Réactions microchimiques.

Il sera très facile de caractériser l'*iodure* et le *sel mercurique* (voir Iode 18 p. 49 et Mercure (sels mercuriques) 22 p. 53).

Oxyde mercurique HgO

(*Bioxyde de mercure*)

Préparé par voie sèche, c'est l'*oxyde rouge* ou *précipité rouge* et par voie humide c'est l'*oxyde jaune.*

PRINCIPALES IMPURETÉS OU FALSIFICATIONS

Ocre, brique, minium, chlorure, nitrate.

ESSAI

a. — Formes cristallines et couleurs.

Oxyde mercurique pur : Le rouge est cristallin et peut cristalliser en prismes rhomboïdaux obliques. Le jaune est amorphe.

Ocre, brique, minium : Poudres amorphes dont la couleur varie du jaune orangé au rouge vif.

b. — Réactions microchimiques.

Epuiser d'abord le produit à essayer par l'eau distillée et rechercher dans cette solution le *chlorure* (12 p. 42) et le *nitrate* (5 p. 33).

Épuiser ensuite le résidu par l'acide chlorhydrique et caractériser dans cette solution, le *mercure* (voir Mercure (sels mercuriques) 22 p. 53).

Le résidu provenant de cette deuxième opération sera ensuite traité par l'acide azotique additionné de sucre, et cette solution servira à rechercher le *minium* (voir Plomb, 24 p. 55).

Enfin l'*ocre* et la *brique* resteront indissous.

POTASSIUM

Azotate de potassium AzO^3K

(*Sel de nitre*)

Principales impuretés ou falsifications

Azotate de sodium, chlorures alcalins, sulfates alcalins, chaux, magnésie.

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Azotate de potassium pur : Cristaux incolores constitués par de longs prismes rhomboïdaux à 6 pans ou des rhomboèdres.

Azotate de sodium : Cristallise en rhomboèdres transparents.

b. — *Réactions microchimiques.*

Faire une solution aqueuse du produit à essayer, et y caractériser d'abord les éléments du sel pur : *azotate* (5 p. 33) et *potassium* (25 p. 57).

Puis rechercher dans cette solution les autres éléments possibles : *sodium* (28 p. 60), *chlorures* (12 p. 42), *sulfates* (29 p. 63), *chaux* (10 p. 39) et *magnésie* (20 p. 51).

Bromure de potassium KBr

Principales impuretés ou falsifications

Potasse, bromate de potassium, carbonate de potassium, chlorure de potassium, iodure de potassium, sulfate de potassium, azotate de sodium.

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Bromure de potassium pur : Cristallise en cubes incolores.

Bromate de potassium : Cristaux rhomboédriques.

Carbonate de potassium : Hydraté, il cristallise en lames rhomboïdales, et anhydre il est amorphe et déliquescent.

Chlorure de potassium: Cristaux anhydres, cubiques, incolores.

Iodure de potassium : Cristallise en cubes transparents.

Sulfate de potassium : Prismes courts, orthorhombiques, à 6 faces, terminés par des pyramides hexaèdres.

Azotate de sodium : Cristallise en rhomboèdres transparents.

b. — *Réactions microchimiques.*

Faire une solution aqueuse du produit à essayer et y caractériser d'abord les éléments du sel pur : *bromure* (9 p. 38) et *potassium* (25 p. 57).

Puis rechercher dans cette solution les autres éléments possibles : *chlorure* (12 p. 42), *iodure* (18 p. 49), *sulfate* (29 p. 63), *azotate* (5 p. 33) et *sodium* (28 p. 60).

Cette solution ne devra pas se colorer en jaune par l'addition d'acide acétique (absence de *bromate*).

Enfin, si cette solution fait effervescence par addition d'un acide, cela indiquera un *carbonate*.

Iodure de potassium KI

Principales impuretés ou falsifications

Sels solubles de baryum, de *calcium*, de *fer*, de *magnésium* et de *zinc*, *potasse*, *bromure de potassium*, *carbonate de potassium*, *chlorure de potassium*, *iodate de potassium*, *iodure de sodium*, *sulfates*.

Essai

a.— *Formes cristallines et couleurs.*

Iodure de potassium pur : Cristallise en cubes transparents s'il est pur, opaques s'il est mêlé de carbonate de potassium.

Bromure de potassium : Cristallise en cubes incolores.

Carbonate de potassium : Hydraté, il cristallise en lames rhomboïdales, et anhydre il est amorphe et déliquescent.

Chlorure de potassium: Cristaux anhydres, cubiques, incolores.

Iodate de potassium : Cristaux cubiques blancs.

Iodure de sodium : Cubique et anhydre s'il est cristallisé au-dessus de + 40°.

En prismes clinorhombiques et hydraté s'il est cristallisé à la température ambiante.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une solution aqueuse du produit à essayer et y caractériser d'abord les éléments du sel pur : *iodure* (18 p. 49) et *potassium* (25 p. 57).

Puis rechercher dans cette solution les autres éléments possibles : *baryum* (6 p. 35), *calcium* (10 p. 39), *fer* (16 p. 47), *magnésium* (20 p. 51), *zinc* (31 p. 66), *bromure* (9 p. 38), *chlorure* (12 p. 42), *sodium* (28 p. 60) et *sulfates* (29 p. 63). Cette solution ne devra pas se colorer en rouge par l'addition d'acide acétique ou tartrique (absence d'*iodate*).

Enfin, si cette solution fait effervescence par addition d'un acide, cela indiquera un *carbonate* (11 p. 42).

SODIUM

Arséniate de sodium

AsO^4Na^2H, $7H^2O$

Principales impuretés ou falsifications

Azotate de sodium, carbonate de sodium, chlorures, sulfates.

Essai

a. — Formes cristallines et couleurs.

Arséniate de sodium pur : Cristallise en prismes à 6 pans, efflorescents.

Azotate de sodium : Cristallise en rhomboèdres transparents.

Carbonate de sodium : Cristallise en gros prismes rhomboïdaux obliques.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une solution aqueuse du produit à essayer et y caractériser d'abord les éléments du sel pur : *arséniate* (4 p. 32) et *sodium* (28 p. 60).

Puis rechercher dans cette même solution les autres éléments possibles : *azotate* (5 p. 33), *chlorures* (12 p. 42) et *sulfates* (29 p. 63).

Enfin, si cette solution fait effervescence par addition d'un acide, cela indiquera un *carbonate* (11 p. 42).

Carbonate acide de sodium CO^3NaH

(*Bicarbonate de soude*)

Principales impuretés ou falsifications

Carbonate neutre de sodium, *chlorures*, *sulfates*, *potasse*.

Essai

a. — Formes cristallines et couleurs.

Carbonate acide de sodium pur : Prismes rectangulaires droits incolores.

Carbonate neutre de sodium : Gros prismes rhomboïdaux obliques.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une solution aqueuse du produit à essayer et y caractériser d'abord les éléments du sel pur : *Carbonate* (11 p. 42) (il y aura effervescence par addition d'un acide), et *sodium* (28 p. 60).

Rechercher ensuite dans cette solution aqueuse les autres

éléments possibles : *Chlorures* (12 p. 42), *sulfates* (29 p. 63) et *potasse* (25 p, 57).

La recherche du *carbonate neutre de sodium* se fera d'une façon particulière : Tout d'abord, le carbonate neutre de sodium rougit seul la phtaléine du phénol et en second lieu sa solution aqueuse précipite seule par addition de sels calcaires et magnésiens.

Chlorure de sodium NaCl

(*Sel gemme, sel marin, sel de cuisine*)

PRINCIPALES IMPURETÉS OU FALSIFICATIONS

Bromures, iodures, sulfates, chaux, fer, chlorure de magnésium.

ESSAI

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Chlorure de sodium pur : Cristallise en cubes ou trémies incolores.

Chlorure de magnésium : Prismes clinorhombiques transparents, très déliquescents.

b. — *Réactions microchimiques.*

Faire une solution aqueuse du produit à essayer et y caractériser d'abord les éléments du sel pur : *chlorure* (12 p. 42) et *sodium* (28 p. 60).

Puis rechercher dans cette solution les autres éléments possibles : *bromures* (9 p. 38), *iodures* (18 p. 49), *sulfates* (29 p. 63), *chaux* (10 p. 39), *fer* (16 p. 47) et *magnésium* (20 p. 51).

Iodure de sodium NaI

PRINCIPALES IMPURETÉS OU FALSIFICATIONS

Bromure de sodium, chlorure de sodium, iodate, ammoniaque, fer.

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Iodure de sodium pur : Cubique et anhydre s'il est cristallisé au-dessus de + 40°.

En prismes clinorhombiques et hydraté s'il est cristallisé à la température ambiante.

Bromure de sodium : Trémies ou cristaux cubiques incolores.

Chlorure de sodium : Trémies ou cristaux cubiques incolores.

b. — *Réactions microchimiques.*

Faire une solution aqueuse du produit à essayer et y caractériser d'abord les éléments du sel pur : *iodure* (18 p. 49) et *sodium* (28 p. 60).

Puis rechercher dans cette solution les autres éléments possibles : *bromure* (9 p. 38), *chlorure* (12 p. 42), *ammoniaque* (5 p. 33) et *fer* (16 p. 47).

Cette solution ne devra pas se colorer en rouge par l'addition d'acide acétique ou tartrique (absence d'*iodate*).

Phosphate de sodium

$PO^4HNa^2 + 12\,H^2O$

Principales impuretés ou falsifications

Chlorures, *sulfates*, *arsenic* (provenant du phosphate de chaux des os) *chaux*, *magnésie*, *carbonate de sodium*.

Essai

a — *Formes cristallines et couleurs.*

Phosphate de sodium pur: Prismes rhomboïdaux obliques, incolores.

Carbonate de sodium : Gros prismes rhomboïdaux obliques.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une solution aqueuse du produit à essayer et y caractériser d'abord les éléments du sel pur : *phosphate* (23 p. 54) et *sodium* (28 p. 60).

Puis rechercher dans cette solution les autres éléments possibles : *chlorures* (12 p. 42), *sulfates* (29 p. 63), *arsenic* (4 p. 32,) *chaux* (10 p. 39) et *magnésie* (20 p. 51).

Enfin cette solution ne devra pas faire effervescence par l'addition d'un acide, ce qui indiquerait la présence d'un *carbonate* (11 p. 42).

Sulfate neutre de sodium

$SO^4Na^2 + 10\ H^2O$

(*Sel de Glauber*)

Principales impuretés ou falsifications

Sels solubles de chaux, de fer et de magnésie, chlorures, sulfates, sels ammoniacaux.

Essai

a. — Formes cristallines et couleurs.

Sulfate neutre de sodium pur : Cristallise en prismes transparents rhomboïdaux obliques, à 4 pans, terminés par des sommets dièdres.

Autres impuretés : Difficiles à caractériser par leurs formes cristallines par suite de leur présence variable et inconstante.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une solution aqueuse du produit à essayer dans laquelle on caractérisera d'abord les éléments du sel pur : *sulfate* (29 p. 63) et *sodium* (28 p. 60).

Puis rechercher dans cette solution les autres éléments pos-

sibles : *chaux* (10 p. 39), *fer* (16 p. 47), *magnésie* (20 p. 51), *chlorures* (12 p. 42) et *sels ammoniacaux* (5 p. 33).

SOUFRE

Acide sulfurique SO^4H^2

(*Huile de vitriol*).

Principales impuretés ou falsifications

Arsenic, plomb, étain, ammoniaque, acide chlorhydrique, acide fluorhydrique, produits nitreux, acide sélénieux, acide sulfureux. — *Réactions microchimiques.*

La caractérisation microchimique de l'acide sulfurique et de ses principales impuretés ou falsifications est des plus faciles. Il suffit, en effet, d'étendre convenablement d'eau distillée l'acide sulfurique à étudier et d'opérer directement sur cette solution.

On caractérisera donc d'abord l'*acide sulfurique* lui-même (29 p. 63), puis on recherchera successivement dans cette solution l'*arsenic* (4 p. 32), le *plomb* (24 p. 55), l'*étain* (15 p. 46), l'*ammoniaque* (5 p. 33), l'*acide chlorhydrique* (12 p. 42), l'*acide fluorhydrique* (17 p. 48), les *produits nitreux* (5 p. 33) et l'*acide sélénieux* (26 p. 58).

Quant à l'*acide sulfureux*, on le recherchera de la façon suivante : On le convertit en hydrogène sulfuré en mettant un fragment de zinc pur et une trace de chlorure de platine dans l'acide sulfurique. Cette transformation est révélée par la teinte noire que prend un papier imprégné d'acétate de plomb et placé au-dessus du liquide.

STRONTIUM

Bromure de strontium $Sr\,Br^2$

Principales impuretés ou falsifications

Chlorure de baryum, chlorure de calcium, chlorure de sodium.

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Bromure de strontium pur: Aiguilles déliées, efflorescentes.

Chlorure de baryum : Lamelles orthorhombiques incolores.

Chlorure de calcium : Hydraté, il est cristallisé sous forme de prismes à 6 pans incolores, et anhydre il est blanc et très déliquescent.

Chlorure de sodium : Cristallise en cubes ou trémies incolores.

b. — *Réactions microchimiques.*

Faire une solution aqueuse du produit à essayer et y caractériser d'abord les éléments du sel pur : *bromure* (9 p. 38) et *strontium* (30 p. 64).

Puis rechercher dans cette solution les autres éléments possibles : *chlorure* (12 p. 42), *baryum* (6 p. 35). *calcium* (10 p. 39) et *sodium* (28 p. 60).

Carbonate de strontium CO^3Sr

Principales impuretés ou falsifications

Baryte, chaux, sels de chrome.

Essai

a. — *Formes cristallines et couleurs.*

Carbonate de strontium pur : Poudre blanche, amorphe, anhydre et insoluble dans l'eau.

b. — *Réactions microchimiques.*

Faire une solution chlorhydrique du produit à essayer : elle devra faire effervescence, ce qui indiquera la présence du *carbonate* (11 p. 42). Caractériser ensuite dans cette solution le *strontium* (30 p. 64).

Rechercher en dernier lieu, dans cette même solution chlorhydrique, les autres éléments possibles : *Baryte* (6 p. 35) et *chaux* (10 p. 39).

On recherchera ensuite facilement les *sels de chaux*, en opérant sur une parcelle du produit à essayer la transformation des sels de chrome en chromates (voir Chrome 13 p. 43) et effectuant ensuite les opérations microchimiques (Voir Chrome, 13 p. 43).

ZINC

Oxyde de zinc ZnO

PRINCIPALES IMPURETÉS OU FALSIFICATIONS

Arsenic, fer, plomb, carbonate de calcium, sulfate de calcium, talc, amidon.

ESSAI

a. — Formes cristallines et couleurs

Oxyde de zinc pur : Poudre blanche amorphe, insoluble dans l'eau, colorée en jaune s'il y a du fer.

Carbonate de calcium : Poudre blanche amorphe, insoluble dans l'eau.

Sulfate de calcium : Lamelles blanches, clinorhombiques, aciculaires et groupées en étoiles, ou bien lamelles clinorhombiques, aplaties, mâclées en forme d'$\times$ ou de fer de lance.

Talc (silicate de magnésie) : Lames courbes, onctueuses, cristallisées dans le système orthorhombique.

Amidon : Globules blancs, ovoïdes, sphériques ou polyédriques, formés de couches et marqués d'un hile de formes diverses.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une solution chlorhydrique du produit à essayer et y caractériser d'abord le *zinc* (31 p. 66). S'il se produit une effer-

vescence en faisant cette solution, cela indiquera un *carbonate* (11 p. 42).

Rechercher ensuite dans cette solution les éléments suivants : *Arsenic* (4 p. 32), *fer* (16 p. 47), *plomb* (24 p. 55) et *calcium* (10 p. 39).

Traiter une partie du produit à essayer par l'acide sulfurique et rechercher dans cette solution le *sulfate* (29 p. 63) et de nouveau le *calcium* (10 p. 39).

Le *talc* (silicate de magnésie) sera recherché à l'aide du résidu du produit à essayer, insoluble soit dans l'acide chlorhydrique, soit dans l'acide sulfurique : On caractérisera ainsi le *silicium* (27 p. 59) et la *magnésie* (20 p. 51).

On retrouvera enfin l'*amidon* en triturant le produit à essayer avec de l'eau distillée, filtrant et caractérisant par l'iode (voir Iode 18 p. 49).

Sulfate de zinc SO^4Zn+7H^2O

Couperose blanche, Vitriol blanc

Principales impuretés ou falsifications

Sels d'aluminium, arsenic, cuivre, étain, fer, manganèse, plomb, etc.

Essai

a. — Formes cristallines et couleurs.

Sulfate de zinc pur : Cristallise en prismes rhomboïdaux droits, incolores.

Autres impuretés : Difficiles à caractériser par leurs formes cristallines par suite de leur présence variable et inconstante.

b. — Réactions microchimiques.

Faire une solution aqueuse du produit à essayer et y caractériser d'abord les éléments du sel pur : *sulfate* (29 p. 63) et *zinc* (31 p. 66).

Puis rechercher dans cette solution tous les autres éléments possibles : *aluminium* (1 p. 28), *arsenic*, (4 p. 32), *cuivre* (14 p. 45), *étain* (15 p. 46), *fer* (16 p. 47), *manganèse* (21 p. 52) et *plomb* (24 p. 55).

CONCLUSIONS

Dans l'introduction même de ce travail, j'ai montré, en citant les ouvrages les plus autorisés, qu'à toutes les époques, les substances alimentaires, médicamenteuses ou commerciales furent très souvent livrées impures, altérées ou falsifiées.

Ne m'occupant plus spécialement dans cette étude que des substances médicamenteuses, j'ai fait ressortir, d'accord avec les auteurs les plus estimés, la nécessité absolue pour ceux, médecins ou pharmaciens, appelés à délivrer des médicaments aux malades, d'être en mesure de vérifier la nature et la pureté de ces produits, car on est obligé de les demander de plus en plus à l'industrie.

Resserrant ensuite le cercle de mes recherches, j'ai montré que, si les méthodes d'essai des médicaments étaient nombreuses, on pouvait cependant dire que l'essai des Médicaments Chimiques, dont je voulais m'occuper plus particulièrement, se faisait à peu près exclusivement par les procédés de l'analyse chimique ordinaire, alors que le microscope avait brillamment fait ses preuves dans l'essai des autres Drogues et notamment des Drogues d'origine végétale.

J'ai donc eu l'idée d'appliquer le microscope à l'essai des Médicaments Chimiques, de constituer en un mot une application nouvelle de l'*Analyse Microchimique*.

Ma méthode d'essai est très simple et comprend deux opérations bien distinctes : la première consiste d'abord à vérifier directement au microscope la nature et la pureté du produit à essayer, par l'examen de sa forme cristalline. La découverte, à

ce premier examen, d'autres formes cristallines permettra de préjuger de la présence de corps étrangers. Mais, comme un grand nombre de médicaments chimiques sont amorphes et qu'une grande quantité d'autres cristallisent de la même façon, la deuxième opération, permettant d'identifier d'abord le produit à essayer lui-même, puis les impuretés suspectées, consiste en réactions microchimiques, effectuées dans le champ même du microscope, et complète, par l'obtention de nouveaux composés cristallins caractéristiques, les résultats fournis par la première opération.

Commençant dès lors cette œuvre de longue haleine, par l'essai des Médicaments Chimiques Minéraux, on a ainsi l'explication du titre que j'ai donné à ce travail : L'*Analyse Microchimique des Médicaments Minéraux*.

Après avoir indiqué dans les deux premiers chapitres, à la suite de l'historique de l'Analyse microchimique et des principales applications qu'on a déjà faites de cette méthode nouvelle d'investigation, le matériel et les réactifs nécessaires, le mode opératoire et les différentes réactions microchimiques permettant de caractériser trente et un corps simples, métalloïdes ou métaux, entrant dans la composition des principaux Médicaments Minéraux, j'aborde, dans le troisième chapitre, l'application de ma méthode, en faisant l'essai microchimique complet de trente-sept Médicaments Chimiques Minéraux, choisis parmi les plus importants et les plus usités.

Je suis convaincu que ma méthode nouvelle d'essai des Médicaments Chimiques peut rendre de réels services :

1° — Parce qu'elle est rapide ;

2° — Parce qu'elle permet d'opérer le plus souvent sur une simple solution du produit à essayer ;

3° — Parce qu'elle est basée sur des réactions précises, excessivement sensibles, aboutissant à la formation de précipités cristallins absolument caractéristiques ;

4° — Parce qu'elle permet d'opérer sur des doses de produits infiniment petites et de retrouver des doses d'impuretés infini-

ment petites, ce qui est très important lorsqu'une de ces impuretés est un toxique.

Il y a donc là des avantages très appréciables, impossibles à obtenir avec les procédés de l'analyse chimique ordinaire.

J'espère pouvoir compléter sous peu cette méthode nouvelle d'analyse, en l'étendant aux Médicaments Chimiques Organiques.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 17 décembre 1901.
Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université
G. MASSOL.

Vu et approuvé :
Montpellier, le 17 décembre 1901.
Le Doyen,
MAIRET.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 5

CHAPITRE I. — Généralités sur l'Analyse microchimique. 14

Historique 14

Matériel 20

Réactifs 23

Mode opératoire 24

CHAPITRE II. — Réactions microchimiques des éléments des principaux médicaments minéraux. 28

1. — Aluminium 28

2. — Antimoine 29

3. — Argent 30

4. — Arsenic 32

5. — Azote 33

6. — Baryum 35

7. — Bismuth 36

8. — Bore 37

9. — Brome 38

10. — Calcium 39

11. — Carbone 42

12. — Chlore 42

13. — Chrome 43

14. — Cuivre 45

15. — Etain 46

16. — Fer 47

17. — Fluor 48

18. — Iode 49

19. — Lithium 50

20. — Magnésium 51

21. — Manganèse 52

Pages

22. — Mercure 53
23. — Phosphore 54
24. — Plomb 55
25. — Potassium 57
26. — Sélénium 58
27. — Silicium 59
28. — Sodium 60
29. — Soufre 63
30. — Strontium 64
31. — Zinc 66

CHAPITRE III. — Analyse microchimique des principaux médicaments minéraux 68

Aluminium.. *Sulfate d'aluminium et de potassium*... 69
Antimoine... *Kermès* 69
Argent..... *Azotate d'argent* 70
Arsenic..... *Acide arsénieux*..... 71
Azote..... *Chlorure d'ammonium*..... 72
Bismuth.... *Azotate basique de bismuth*..... 72
Bore..... *Acide borique*..... 74
Calcium..... *Carbonate de calcium*..... 74
Phosphate monocalcique..... 75
Phosphate bicalcique..... 75
Phosphate tricalcique..... 75
Cuivre..... *Sulfate de cuivre*..... 76
Fer..... *Sulfate de fer*..... 77
Iode..... *Iode*..... 78
Lithium..... *Carbonate de lithium*..... 79
Magnésium.. *Magnésie calcinée*..... 80
Sulfate de magnésium..... 80
Manganèse.. *Carbonate de manganèse*..... 81
Mercure..... *Chlorure mercureux*..... 82
Chlorure mercurique..... 83
Iodure mercureux..... 83
Iodure mercurique..... 84
Oxyde mercurique..... 85

		Pages
Potassium...	*Azotate de potassium*	86
	Bromure de potassium	86
	Iodure de potassium	87
Sodium.....	*Arséniate de sodium*	88
	Carbonate acide de sodium	89
	Chlorure de sodium	90
	Iodure de sodium	90
	Phosphate de sodium	91
	Sulfate neutre de sodium	92
Soufre	*Acide sulfurique*	93
Strontium...	*Bromure de strontium*	93
	Carbonate de strontium	94
Zinc.....	*Oxyde de zinc*	95
	Sulfate de zinc	96

CONCLUSIONS..... 98

TABLE DES MATIÈRES..... 101

SERMENT..... 104

SERMENT

En présence des Maîtres de cette Ecole, de mes chers Condisciples et devant l'effigie d'Hippocrate, je promets et je jure, au nom de l'Être Suprême, d'être fidèle aux lois de l'honneur et de la probité dans l'exercice de la Médecine. Je donnerai mes soins gratuits à l'indigent et n'exigerai jamais un salaire au-dessus de mon travail. Admis dans l'intérieur des maisons, mes yeux ne verront pas ce qui s'y passe ; ma langue taira les secrets qui me seront confiés et mon état ne servira pas à corrompre les mœurs ni à favoriser le crime.

Respectueux et reconnaissant envers mes Maîtres, je rendrai à leurs enfants l'instruction que j'ai reçue de leurs pères.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque.